This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

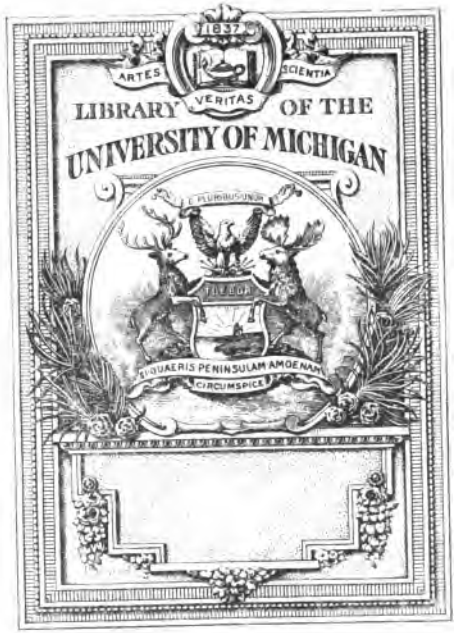
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

QD
1
A64

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SEPTIÈME SÉRIE.

1899.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

94489

PAR

MM. BERTHELOT, FRIEDEL,
MASCART, MOISSAN.

SEPTIÈME SÉRIE. — TOME XVI.

PARIS,
MASSON ET Cie, ÉDITEURS,
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain, 120
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1899

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

ACTIONS CHIMIQUES EXERCÉES PAR L'EFFLUVE ÉLECTRIQUE SUR LES COMPOSÉS RENFERMANT DU CARBONE.

PAR M. BERTHELOT.

PREMIER MÉMOIRE.

ACTIONS CHIMIQUES EXERCÉES PAR L'EFFLUVE ÉLECTRIQUE EN GÉNÉRAL.

INTRODUCTION.

J'ai fait de nouvelles expériences sur les actions chimiques de l'effluve électrique, et en particulier sur la fixation de l'azote par les composés organiques, questions également intéressantes au point de vue de la Chimie pure et de la Physiologie végétale. Ces expériences font suite à celles que j'ai publiées à plusieurs reprises, depuis quarante années, sur les mêmes sujets, et qui se trouvent résumées dans mon *Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 362-400 : expériences qui m'ont conduit à la découverte de la synthèse totale de l'acétylène, de l'acide cyanhydrique, de l'acide persulfurique et congénères, ainsi qu'à celle de la fixation incessante de l'azote libre de l'air par l'électricité atmosphérique sur les principes immédiats des végétaux dans leur état naturel.

Les nouvelles expériences que je vais publier ont pour objet d'approfondir les mécanismes généraux et les conditions spéciales d'exercice des réactions de l'effluve. Leurs

applications à la Chimie proprement dite et à celle des êtres vivants constituent une méthode aussi étendue que celle des réactions pyrogénées : il y a là tout un monde de combinaisons, tout un domaine, singulièrement fertile à exploiter.

Je me suis proposé d'étudier méthodiquement la fixation électrique de l'azote, celles de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et, plus généralement, les transformations des principes organiques isolés, ainsi que leurs actions réciproques.

Les expériences qui font l'objet du présent Mémoire ont porté sur plus de cent vingt systèmes. Elles m'ont déjà occupé depuis un temps considérable et la poursuite des mêmes questions exigera sans doute un temps plus long encore : je ne saurais même prétendre à épuiser un sujet aussi vaste, mais je tâche d'y définir certaines directions, en vue des recherches de l'avenir.

Ainsi j'ai étudié les principes typiques des fonctions fondamentales : carbures d'hydrogène, alcools et dérivés éthérés, aldéhydes, acides, amides, alcalis et composés azoïques; j'ai envisagé spécialement les corps isomères et homologues; j'ai étudié les décompositions propres de ces divers principes et leur réaction sur l'azote.

J'ai opéré, toutes les fois que la chose a été possible, sur des systèmes entièrement gazeux, ou susceptibles de prendre cet état dans le cours de l'expérience; de façon à définir, d'une manière exacte, par l'analyse gazométrique, les proportions des éléments dans les produits transformés. J'ai cherché surtout à établir la *limite des transformations,* dans des conditions de temps et d'intensité bien définies.

Je parlerai d'abord des méthodes que j'ai mises en œuvre; puis j'exposerai les résultats généraux et les résultats spéciaux, obtenus par leur application aux divers groupes et fonctions organiques : tels que les oxydes du carbone, les carbures d'hydrogène, les alcools et leurs

dérivés éthérés, les aldéhydes, les acides, les composés azotés des différentes catégories. On dégage ainsi certaines relations générales très importantes, tant au point de vue de la synthèse des composés hydrocarbonés qu'à celui de leur constitution et des mécanismes généraux qui président aux actions chimiques.

Je me suis attaché exclusivement dans ce travail aux corps formés de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote; ayant cru devoir écarter pour le moment les composés chlorés, bromés, iodés, sulfurés, phosphorés, etc. en raison des complications introduites par les éléments spéciaux qui entrent dans leur composition (1). Peut-être y reviendrai-je ultérieurement.

II. — MÉTHODES.

Il s'agit : 1° des appareils, 2° de l'état physique des corps mis en expérience, 3° de la succession des réactions, 4° de l'influence de la tension électrique.

1° Appareils.

Donnons d'abord quelques brefs renseignements sur le dispositif des expériences; elles consistent à placer les corps destinés à subir la réaction, dans l'état isolé ou mélangés, au sein d'un espace étroit, annulaire ou de toute autre forme, de façon à leur faire jouer le rôle de diélectriques, incessamment traversés par les décharges obscures et silencieuses d'un appareil à haute tension, tel qu'une bobine d'induction.

J'ai employé, dans la plupart des cas, un appareil de Ruhmkorff, muni d'une bouteille de Leyde, jouant le rôle de condensateur extérieur, et d'un interrupteur Marcel Deprez, produisant plusieurs centaines d'interruptions par

(1) *Voir* notamment la décomposition de l'éther méthylchlorhydrique, CH^3Cl, par l'effluve (*Ann. de Phys. et de Chimie*, 5e série, t. X, p. 74).

seconde. Les décharges sont alternatives. L'appareil est alimenté par une batterie de 3 à 5 accumulateurs, développant une tension de 7 à 12 volts en moyenne et donnant lieu, dans les conditions de ces expériences, à un débit de 2 ampères environ, débit soutenu pendant vingt-quatre heures consécutives. La longueur des étincelles de la bobine, munie de son condensateur extérieur, et fonctionnant avec l'imterrupteur défini plus haut, était de 12^{mm} à 15^{mm} environ.

La durée complète des expériences a été de vingt-quatre heures; mais, dans chaque expérience et à diverses reprises, j'ai examiné les produits intermédiaires.

Les substances influencées étaient placées, en général, dans l'espace annulaire qui sépare deux tubes concentriques de verre, distants de 1^{mm} environ : j'ai décrit et figuré plus d'une fois ces appareils (1); certains sont entrés dans la pratique courante des laboratoires.

Les uns sont disposés sur une cuve à mercure, disposition commode à réaliser, et qui se prête à des mesures très exactes du volume des gaz mis en œuvre. Je me borne à renvoyer à la figure de l'appareil employé dans la plupart de mes essais (2).

Cet appareil exclut toute expérience susceptible de dégager des gaz qui attaqueraient le mercure, tels que le chlore, le brome, l'ozone, la vapeur nitreuse, celle des produits sulfurés, etc. Il se prête surtout à des expériences de longue durée, les produits des réactions initiales n'étant pas soustraits au fur et à mesure aux réactions ultérieures des autres corps présents, non plus qu'à une altération consécutive.

Dans le cas où l'on désire opérer en l'absence du mercure,

---

(1) *Ozonateurs et appareils indépendants de la cuve à mercure* (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 367, 373). — *Tubes-éprouvettes, pour opérer avec des volumes gazeux connus sur la cuve à mercure* (*Annales de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. X, p. 79; 1877), etc.

(2) *Annales de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. X, p. 79; 1877.

on peut avoir recours à des capacités fixes, telles que celle des appareils figurés dans mon *Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 371, 372, 373. Les procédés pour y introduire les gaz et pour les extraire se trouvent décrits dans cet Ouvrage : je rappellerai que c'est avec ces appareils que j'ai réalisé, entre autres, la synthèse de l'acide persulfurique. Ils se prêtent surtout à l'étude des actions de longue durée et de leurs limites.

Si l'on se propose d'examiner les produits initiaux des réactions, formés dans un temps très court, il est préférable d'avoir recours à l'appareil dans lequel je prépare l'ozone (même Ouvrage, p. 367); appareil incessamment balayé par le courant des gaz ou vapeurs mis en cause.

Les produits volatils sont entraînés au dehors, et l'on peut les condenser à l'aide de mélanges réfrigérants. On peut également souder à la partie inférieure du tube de l'ozonateur un petit récipient, fortement refroidi, où les produits condensés se rassemblent et demeurent soustraits à de nouvelles altérations. Les dispositions susceptibles d'atteindre ces résultats ont été employées depuis longtemps, tant dans mes expériences, que dans celles d'autres observateurs.

Quel que soit l'appareil mis en œuvre, sur le mercure ou sans mercure, avec ou sans circulation gazeuse, on peut opérer à diverses températures : soit en entourant les tubes électrisés de mélanges réfrigérants, soit en faisant circuler autour de l'eau tiède, ou de la vapeur d'eau.

Enfin, on peut opérer sous des pressions soit plus grandes que la pression atmosphérique, soit moindres : circonstance où l'on ne doit pas oublier que si l'effluve se propage mieux dans les milieux raréfiés, les poids de matières influencées diminuent, de façon à rendre les analyses de plus en plus difficiles et incertaines.

Ces conditions diverses de condensation, de température, de durée d'action donnent lieu à une extrême variété de produits, variété fort intéressante d'ailleurs; mais j'ai

dû me limiter à certaines conditions précises et comparatives, pour ne pas risquer de me perdre dans un champ de tentatives illimitées.

J'ai également mis en œuvre des piles de plateaux et capsules minces de verre, cylindriques et à fond plat, superposés, lesquels renfermaient des liquides ou des solides et étaient garnis, à leur face inférieure, de feuilles métalliques, mises en communication soit avec les pôles d'une pile de plusieurs centaines d'éléments Leclanché, soit avec ceux d'une bobine d'induction : de façon à constituer des champs électriques, à charge fixe et de sens constant, dans le cas de la pile; à charge incessamment variable et de sens alternatif, dans le cas de la bobine. Les plateaux et capsules sont empilés au sein de grandes conserves de verres, où l'on peut, à volonté, faire le vide; puis faire pénétrer et laisser à demeure, ou bien encore faire circuler, soit un gaz, soit un mélange de gaz déterminés.

2° État physique des corps réagissants.

Les réactions que j'ai étudiées ont été exercées entre gaz, liquides et solides.

Systèmes gazeux. — L'action réciproque des gaz est le cas type, ainsi qu'il a été dit plus haut. On y ramène le cas d'un liquide agissant sur un gaz, lorsque ce liquide possède une tension de vapeur considérable à la température ordinaire; comme dans le cas de l'éther diéthylique agissant sur l'azote, par exemple. Dans les cas où la tension est trop faible pour permettre des mesures de volume rigoureuses de la vapeur, je pèse le liquide dans une très petite ampoule, contenant, par exemple, 50^{mg} ou 60^{mg} du composé, et j'écrase l'ampoule au sein du gaz, pris sous un volume connu, dans la région supérieure de l'éprouvette, entre les deux tubes concentriques de l'appareil à effluve.

Systèmes mixtes. — Si le liquide offre une tension de vapeur très faible ou nulle (les huiles grasses, par exemple),

on peut encore réaliser des essais qualitatifs. Mais il est difficile, sinon impossible, d'atteindre ainsi la limite des réactions, à cause de l'imperfection des contacts; les liquides étant amenés à s'écouler jusqu'au bas des éprouvettes, à la surface du mercure, là où les actions diélectriques ne s'exercent plus guère.

A fortiori, en est-il de même pour les systèmes hétérogènes, formés par un gaz et un solide, dont la surface seule subit les réactions. Il existe à cet égard de grandes différences entre les solides durs et compacts, tels que les sels cristallisés et certaines résines vitreuses, les solides feuilletés et clivables aisément, et les solides plastiques, tels que le camphre et les résines molles; la durée des réactions se trouvant modifiée par des conditions de contact purement physiques, indépendamment de la vitesse du phénomène chimique et moléculaire proprement dit. La conductibilité spéciale des corps employés joue aussi un rôle essentiel, les corps résineux et isolants se comportant autrement que les corps susceptibles de produire de l'eau.

Quant aux dissolutions aqueuses, alcooliques ou autres, elles se prêtent mal aux réactions d'effluve : d'une part, à cause de l'imperfection du contact entre le corps dissous et le gaz qui surmonte la dissolution, et, d'autre part, à cause de l'intervention propre du dissolvant. Par exemple, lorsque l'eau préexiste, ou prend naissance durant la réaction de l'azote sur un composé organique, cette eau est susceptible de produire, pour son propre compte, de l'azotite d'ammoniaque, conformément à une réaction que j'ai étudiée autrefois (1) :

$$Az^2 + 2H^2O = AzO^2.AzH^4;$$

je l'ai observée à plusieurs reprises, comme action secondaire, dans le cours des présentes expériences.

Systèmes liquides — L'emploi exclusif des liquides,

(1) *Essai de Mécanique chimique,* t, II, p. 376.

sans gaz, comme diélectriques, dans les réactions chimiques, répond à des conditions fort différentes. En fait, en poursuivant mes recherches relatives à l'action de l'effluve électrique sur les systèmes mixtes, formés de gaz et de liquides, j'ai été conduit à faire quelques essais en présence de systèmes complètement liquides. Je me suis occupé seulement des composés organiques, lesquels à l'état pur sont de mauvais conducteurs de l'électricité et interviennent dès lors comme diélectriques, dont la résistance est comparable à celle du verre lui-même. J'ai eu soin d'ailleurs d'opérer avec des tensions insuffisantes pour produire au sein du liquide même des étincelles; l'action de ces dernières donnant lieu aux complications attribuables à un développement de hautes températures.

J'ai employé à cet effet le système ordinaire de mes tubes concentriques, l'électricité étant amenée à l'aide de conducteurs liquides (acide sulfurique étendu) sur les parois de verre opposées, qui limitent, de part et d'autre, l'*espace annulaire,* où je me proposais de produire un phénomène chimique. J'avais soin de disposer les conducteurs de façon que la décharge ne pût traverser le mercure situé à la partie inférieure des appareils. Dans ces conditions, la dose d'électricité qui traverse réellement le liquide influencé est très faible. Pour produire des effets plus prononcés, il faudrait sans doute s'arranger pour obtenir un débit plus considérable à travers le diélectrique, sans trop accroître la tension; j'y reviendrai. Mais il me paraît utile de signaler dès à présent mes premiers essais, à cause des conséquences qui en résultent pour l'interprétation des réactions chimiques produites sous l'influence de l'effluve. On confirme par là cette vue d'après laquelle ces réactions se développent surtout dans le cours des mouvements rapides et étendus, provoqués, dans les systèmes gazeux, par l'effet des décharges qui ont lieu entre les molécules de semblables systèmes.

Je me bornerai à citer quelques résultats observés avec

l'alcool absolu, l'essence de térébenthine et l'huile d'olive. Ces liquides remplissaient la totalité de l'espace annulaire, sans la moindre bulle de gaz, du moins à l'origine. La clôture inférieure était constituée par le mercure de la cuve.

(1). *Térébenthène.* — J'ai opéré avec l'essence, desséchée avec soin par son contact avec la potasse, et rectifiée à température fixe, quelques instants avant l'expérience, afin de prévenir tout commencement d'altération sous l'influence de l'air. L'action de l'effluve a été mise en œuvre dans les conditions ordinaires de mes autres essais et prolongée vingt-quatre heures. Les tubes étaient lumineux dans l'obscurité. Il ne s'est développé aucun gaz, l'élévation de température du liquide étant faible dans ces conditions; à la fin le liquide n'était pas coloré; il a été extrait de l'appareil et rectifié aussitôt, dans une cornue de petites dimensions, en évitant autant que possible l'action de l'air. L'essence était en majeure partie inaltérée. Cependant j'ai isolé 3 centièmes de ditérébenthène, c'est-à-dire d'un polymère.

Comme contrôle, j'ai cru utile de rectifier la même quantité du même échantillon de térébenthène (déjà purifié comme plus haut), dans le même appareil et dans des conditions de poids, de temps, de chauffage aussi semblables que possible. Malgré ces precautions, il s'est formé un centième environ de ditérébenthène, par l'action de la chaleur seule. Cette proportion étant beaucoup plus faible que celle observée sur le produit qui avait subi l'action de l'effluve, il est permis d'en conclure que la polymérisation du carbure, si nette lorsqu'on en met les vapeurs en présence de l'azote ou de l'hydrogène gazeux, se produit même sur le carbure liquide et pur, sous l'influence prolongée de l'effluve.

(2). *Huile d'olive.* — Cette huile, soumise à l'action prolongée de l'effluve électrique dans les mêmes conditions, éprouve également une altération, faible à la vérité, et qui se manifeste par la formation d'une couche de ma-

tière noirâtre, sur la paroi du tube de verre intérieur. Cette matière est insoluble dans l'éther, dans l'huile et dans tous les dissolvants; elle résulte évidemment d'une condensation polymérique. Une matière analogue, blanche et gélatineuse, se développe lorsque l'on fait réagir l'huile d'olive et l'azote dans les tubes à effluve, ainsi que je le dirai ailleurs.

(3). *Alcool absolu.* — L'alcool, soumis aux mêmes épreuves, ne donne lieu à aucun phénomène spécial pendant les premières heures. Cependant, à la longue, il s'y développe des gaz. En opérant sur 10^{cc} d'alcool liquide, j'ai obtenu, après vingt-quatre heures d'effluve, 34^{cc} de gaz. D'après analyse, et après élimination de la vapeur d'alcool, ce gaz a été trouvé formé de la façon suivante :

Hydrogène.....	$H^2 = 30^{cc},1$
Ethane.....	$C^2H^6 = 3^{cc},9$

Le liquide a été l'objet d'un examen spécial; il réduisait l'azotate d'argent ammoniacal (aldéhyde et corps congénères). On l'a distillé : les premières gouttes contiennent en effet de l'aldéhyde. Le thermomètre est resté stationnaire presque tout le temps, au point d'ébullition de l'alcool; mais, à la fin, il est resté une goutte huileuse, jaunâtre, constituée en grande partie par l'huile de vin. C'était sans doute, comme d'ordinaire, un carbure moins hydrogéné qu'il ne conviendrait à la formule C^nH^{2n}, ainsi qu'on l'observe avec l'éthylène (*voir* plus loin). La proportion en était trop faible pour permettre une étude spéciale. Ce carbure était précipité par l'eau dans le résidu de la distillation, et la portion aqueuse, c'est-à-dire soluble dans l'eau, exerçait quelque action réductrice, faible d'ailleurs, sur l'azotate d'argent ammoniacal : il s'agit probablement d'un dérivé polymère de l'aldéhyde, que l'on observait simultanément. L'aldéhyde et l'huile de vin sont en effet des composés moins riches en hydrogène que l'alcool primitif, et complémentaires du dégagement d'hydrogène libre et d'éthane, signalé plus haut.

D'après le volume des gaz recueillis, un centième environ de l'alcool mis en expérience avait été décomposé.

Ces résultats montrent que l'effluve agit sur les liquides organiques, comme sur les gaz, en produisant des polymérisations et séparations d'hydrogène; mais l'action est bien plus lente et plus pénible, en raison du défaut de conductibilité générale et de mobilité particulière des liquides mis en présence.

Systèmes solides. — Quant aux solides, soit en couche uniforme, obtenue par fusion, soit disséminés au sein d'un espace vide, sans gaz ni liquide, l'étude des réactions qu'y développe l'effluve soulève des problèmes divers que je n'ai pas encore abordés.

3° Succession des réactions.

La succession des actions chimiques exercées sur un système donné de corps, simples ou composés, réclame une attention particulière. En effet, il est rare, surtout avec les composés organiques, que la même action chimique se développe du commencement à la fin d'une expérience. Le plus souvent les phénomènes changent de nature, et cela à plusieurs reprises, par suite des actions secondaires exercées sur et entre les composés formés tout d'abord.

La vitesse relative de chacune des actions, tant primitives que secondaires, joue ici un rôle essentiel, jusqu'à ce qu'on soit parvenu à l'équilibre final, lequel s'établit d'ailleurs suivant des lois complexes, entre l'ensemble des corps mis en présence, c'est-à-dire à la fois, entre l'ensemble des gaz simples ou composés préexistants ou de nouvelle formation; entre les produits non volatils, liquides ou solides, préexistants ou condensés pendant le cours de l'expérience à la surface intérieure des tubes concentriques, les solides pouvant être tout à fait insolubles dans ces liquides, ou bien en partie dissous, en partie maintenus sous la forme

solide; enfin et simultanément entre les corps contenus dans la région gazeuse, les corps contenus dans la région liquide et les corps demeurés insolubles ou non dissous.

Entrons dans quelques détails, afin de préciser cette notion essentielle de la succession des réactions.

Un mélange d'acide carbonique et d'hydrogène, dans le rapport $CO^2 : 2H^2$, a été soumis à l'action de l'effluve; l'action étant prolongée pendant longtemps, on a obtenu la disparition des deux gaz suivant les rapports $CH^2O + H^2O$.

Mais en opérant pendant un temps plus court, soit avec des interruptions extrêmement courtes et des tensions relativement faibles, soit avec des interruptions peu nombreuses (par seconde) et de fortes tensions, on a observé au bout de quelques heures la formation de doses considérables d'oxyde de carbone, résultant d'une réaction plus simple :

$$CO^2 + H^2 = CO + H^2O;$$

ces produits se transforment consécutivement.

Les carbures d'hydrogène et les composés peu oxygénés offrent des variations analogues. Les carbures gazeux ou volatils, traités seuls par l'effluve, fournissent d'abord un peu d'acétylène; mais ce gaz disparaît ensuite, par l'effet de condensations, combinaisons et métamorphoses consécutives.

Les composés très hydrogénés, tels que le formène, mis en présence de l'azote, fournissent au début du gaz ammoniac, qui disparaît plus tard. L'oxyde de carbone, l'acide carbonique, fournis d'abord par les composés très oxygénés, sont résorbés ultérieurement. De même, le formène peut être formé au début, puis disparaître à la longue.

En raison de ces circonstances, il arrive fréquemment qu'un système soumis à l'action de l'effluve dégage pendant les premières heures un volume de gaz considérable; volume qui diminue ensuite, par l'effet des réactions des produits formés tout d'abord, soit entre eux, soit avec les substances primitives.

Je citerai, par exemple, l'expérience que voici, exécutée avec l'aldéhyde, C^2H^4O, liquide, mise en présence de l'azote gazeux; le volume de l'azote initial étant de $13^{cc},9$ à une température t et une pression h données.

I. Après quelques heures d'effluve : analyse faite sur une fraction des gaz extraite des tubes à effluve, mais calculée pour la totalité.

II. Réaction continuée vingt-quatre heures sur le surplus de ces gaz (un peu plus de moitié), demeurés en présence de la totalité du produit condensé dans les tubes à effluve depuis l'origine. Cette analyse, comme la précédente, a été rapportée par le calcul au volume initial.

Réaction transitoire I. — Il subsistait à ce moment 64^{cc} de gaz (volume réduit par le calcul à la pression h et à la température t initiales) et ce gaz avait la composition suivante :

$$CH^4 = 11^{cc},5\ (^1);$$
$$H^2 = 7^{cc},3;$$
$$CO = 15^{cc},2;$$
$$CO^2 = 11^{cc},5;$$
$$\text{vapeur de } C^2H^4O = 5^{cc},1\ (^2);$$
$$Az^2 = 13^{cc},4.$$

Réaction finale II. — Il subsistait à ce moment $8^{cc},6$, volume total (chiffre final; réduit par le calcul à la température et à la pression initiales) soit :

$$H^2 = 7,3;$$
$$Az^2 = 1,3.$$

Ainsi l'aldéhyde s'est décomposé au début en produits gazeux, sans absorber sensiblement d'azote ($0^{cc},5$ seulement).

Puis, dans la dernière période, le formène, l'oxyde de

(1) Traces C^2H^2.

(2) La tension de vapeur de l'aldéhyde était affaiblie, en raison de l'action dissolvante exercée sur ce corps par les produits condensés.

carbone et l'acide carbonique produits au début se sont condensés, sans que l'hydrogène ait continué à varier, tandis que l'azote était absorbé.

Dans d'autres cas, tels que celui du propylène, le gaz initial se condense d'abord en produits polymères liquides, doués d'une certaine tension, lesquels dégagent ensuite de l'hydrogène par une action plus prolongée.

4° Influence de la tension électrique.

La vitesse des réactions, ainsi que leur nature même, sont fonctions de l'intensité des décharges électriques. Pour arriver à des résultats nets et comparables entre eux, il est nécessaire, tout d'abord, d'éviter la production des étincelles intérieures, susceptibles de développer par la haute température sur leur trajet des actions pyrogénées proprement dites ; il convient même d'éviter ces pluies de feu intenses, qui précèdent le développement des étincelles. Mais ces conditions premières sont loin d'être suffisantes pour que les phénomènes soient comparables. Ce résultat ne peut être atteint que si l'on a soin d'opérer autant que possible avec une même bobine, avec un nombre d'interruptions qui soit à peu près le même par seconde, et avec un débit pareil des accumulateurs qui alimentent la bobine, et avec des épaisseurs très voisines des diélectriques, air et verre; enfin on devra observer une capacité pareille des condensateurs intérieurs (acide sulfurique étendu) et extérieur, etc. J'ajouterai qu'il convient d'opérer dans des conditions semblables de température et de pression des gaz intérieurs. Les changements de pression, en particulier, ont une influence considérable sur les réactions.

J'ai défini ces dernières conditions approximativement à la page 8 du présent Mémoire. L'étude des variations de l'action chimique, apportées par la variation des conditions précédentes, embrasserait un domaine indéfini et j'ai dû en ajourner l'expérimentation systématique, sans en

méconnaître l'importance. Quoi qu'il en soit, les résultats que je vais exposer ont été obtenus dans des conditions aussi similaires que possible.

III. — CARACTÈRE GÉNÉRAL DES RÉACTIONS DE L'EFFLUVE.

Dans les conditions définies plus haut, l'équilibre final est déterminé par la formation de composés à molécule condensée, solides ou résineux, mauvais conducteurs de l'électricité et peu susceptibles de mobilité relative. Quand le composé initial est faiblement hydrogéné, tous les gaz peuvent demeurer absorbés; tandis que s'il est plus riche en hydrogène, une portion plus ou moins notable de ce dernier devient libre. Les choses se passent ici comme dans la réaction de l'effluve sur les hydrures minéraux : hydrogène sulfuré, sélénié, phosphoré, arsénié, etc., d'après mes anciennes expériences (1) : un hydrure condensé et solide demeurant fixé à la surface du verre dans toutes ces réactions, tandis que l'excès d'hydrogène se dégage.

Ainsi, l'hydrogène étant envisagé dans les hydrures de métalloïdes : carbone, soufre, sélénium, phosphore, etc., comme jouant le rôle d'élément électropositif, cet élément tend à devenir libre; tandis que l'élément antagoniste s'accumule au sein d'une molécule de plus en plus condensée.

Une accumulation semblable de l'élément électronégatif s'observe également d'après mes expériences sur la formation, sous l'influence de l'effluve, des acides persulfurique, perazotique (2), percarbonique (3), iodique, comme de l'ozone lui-même. Ce sont là des phénomènes fondamentaux, dans les actions chimiques provoquées par l'effluve électrique.

---

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 377.
(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXII, p. 432.
(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série. t. XVII, p. 144.

Lorsque l'effluve agit sur des composés organiques ternaires, les effets sont plus complexes. Ainsi, dans le cas des composés riches en oxygène, il se forme d'abord de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et de l'eau, composés susceptibles d'exercer certaines actions réciproques, dont j'ai fait une étude spéciale.

Quant aux composés azotés, la plupart d'entre eux absorbent l'azote, en engendrant des composés plus azotés. Cependant il en est quelques-uns, fort rares à la vérité, qui, en raison de leur richesse en azote, ou de leur constitution azoïque, sont susceptibles de dégager de l'azote libre.

En général, l'azote fixé sous l'influence prolongée de l'effluve paraît l'être à l'état de dérivé ammoniacal, c'est-à-dire amidé ou aminé, spécialement à l'état de polyamine. Je n'ai pas observé de dérivé azoïque ou nitrosé stable (1), ou de dérivé nitré, ou de dérivé hydrazinique. Il n'apparaît pas davantage d'acide cyanhydrique libre, ou de cyanhydrate d'ammoniaque, ou d'autre base, sous l'influence de l'effluve, ce qui contraste avec la formation de l'acide cyanhydrique par l'action de l'étincelle (2).

Tels sont les résultats généraux que j'ai observés en étudiant les réactions de l'effluve. Ils se résument en un double mouvement :

L'un de décomposition des principes mis en expérience, tendant à séparer l'hydrogène et les composés binaires les plus simples;

L'autre de condensation ou polymérisation, avec formation de composés complexes, de l'ordre le plus élevé.

Il est digne de remarque que ce double mouvement se retrouve également au début des actions pyrogénées; pourvu que les produits soient soustraits, par un refroidissement brusque, aux décompositions totales qui

(1) Sauf dans certains cas où l'azote en présence de l'eau produit de l'azotite d'ammoniaque, ou des corps congénères (*voir* p. 28, 69, 70).

(2) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 355.

résultent de l'action prolongée des hautes températures (1). A un point de vue non moins général, peut-être est-il permis de rapprocher les actions de l'effluve des transformations chimiques accomplies dans le cours de la nutrition et de l'évolution des êtres vivants : transformations pendant lesquelles les combinaisons venues du dehors, à titre d'aliments, tendent à se résoudre d'abord en principes plus simples, qui se recombinent aussitôt, pour constituer les principes immédiats, nécessaires à l'entretien de la vie.

L'action chimique de l'effluve électrique mérite, à cet égard, une attention toute particulière; surtout si l'on tient compte des phénomènes et courants électriques développés incessamment dans les tissus des animaux vivants.

ACTIONS CHIMIQUES DE L'EFFLUVE ÉLECTRIQUE. OXYDES DE CARBONE ET AZOTE. SYSTÈMES GAZEUX;

PAR M. BERTHELOT.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

Examinons d'abord l'action de l'effluve sur les composés carbonés oxygénés, mis en présence de l'azote libre, afin de les comparer avec les carbures d'hydrogène. Dans un sujet aussi vaste que celui que j'ai entrepris, il est nécessaire d'établir d'abord les grandes lignes expérimentales, c'est-à-dire de déterminer les limites des phénomènes et les rapports suivant lesquels les éléments s'unissent pour former des composés condensés. Je me propose de revenir ensuite sur l'étude individuelle des plus intéressants. Nous commencerons par les composés binaires, tels que l'oxyde de carbone et l'acide carbonique; puis nous étudierons les carbures d'hydrogène, ainsi que les composés ternaires

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 380 et 381.

doués de diverses fonctions, alcools et éthers, aldéhydes et acides.

A. — OXYDES DE CARBONE.

I. — Oxyde de carbone proprement dit.

(1). *Oxyde de carbone pur.* — Ce corps soumis à l'influence de l'effluve se transforme en un sous-oxyde, C^4O^3, d'après les expériences de Brodie et les miennes (1) :

$$5CO = C^4O^3 + CO^2.$$

Ce sous-oxyde est solide, brun, soluble dans l'eau, en formant une liqueur acide.

(2). *Oxyde de carbone et azote.* — Volumes égaux; douze heures. Au bout de ce temps, on retrouve l'azote sans aucun changement; les deux tiers environ de l'oxyde de carbone étant changés en sous-oxyde et acide carbonique, par une action indépendante.

(3). *Oxyde de carbone et hydrogène.* — *Excès d'hydrogène :*

$$100CO + 244H^2.$$

Vingt-quatre heures d'effluve.

Dans toutes ces expériences, comme dans celles qui vont suivre, le volume du gaz, à la fin de l'expérience, a été ramené par le calcul très exactement à la température et à la pression initiale, en tenant lieu de la tension de la vapeur d'eau, quand elle prenait naissance. Ces calculs ayant lieu par des méthodes bien connues, il m'a paru inutile d'allonger le présent Mémoire en en donnant le détail.

Tout l'oxyde de carbone a disparu, en même temps qu'un volume très sensiblement égal d'hydrogène, sans qu'il y ait production d'acide carbonique. Point d'acétylène. Le produit condensé pur répond dès lors à la formule

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. X, p. 72.

d'un hydrate de carbone

$$(CH^2O)^n \quad \text{ou} \quad (CH^2O)^n - mH^2O.$$

Ce n'est pas de l'aldéhyde méthylique (1), mais un polymère; ou plutôt un mélange de polymères, les uns insolubles dans l'eau, les autres solubles.

On peut isoler ces derniers par une évaporation ménagée. Une température plus élevée les carbonise, avec odeur de caramel. J'avais cru d'abord qu'ils ne réduisaient pas le tartrate cupropotassique. Depuis j'ai reconnu que cette absence de réduction apparente tenait à l'emploi d'un trop grand excès du réactif. Si l'on en emploie seulement la quantité nécessaire pour colorer nettement en bleu la liqueur, avec une trace de potasse en excès, la liqueur se réduit à l'ébullition, avec précipitation d'oxyde cuivreux.

La liqueur aqueuse, qui renferme le produit de la réaction de l'oxyde de carbone sur l'hydrogène, réduit à froid l'azotate d'argent ammoniacal limite, c'est-à-dire préparé en ajoutant *exactement* la dose d'ammoniaque nécessaire pour maintenir l'oxyde d'argent en dissolution; précisément comme lorsque l'on prépare ce réactif pour accuser à froid des traces d'oxyde de carbone.

Dans le cas présent, l'action n'est pas attribuable d'ailleurs à ce dernier composé, la dissolution aqueuse ayant été obtenue après séparation totale de ce gaz, puis mise en contact des tubes à effluve avec l'air pendant plus d'une heure. Ce sont donc les produits fixes et solubles dans l'eau qui opèrent la réduction. Un excès d'ammoniaque ne l'empêche pas. Ces produits exercent même une action réductrice, peu marquée d'ailleurs, sur l'azotate d'argent neutre.

---

(1) Il est possible que cet aldéhyde se forme aux débuts, pour disparaître par la suite.

Cf. LOSANITSCH et JOVITSCHITSCH, *Bull. de l'Ac. royale de Belgique*, 3e série, t. XXXIV, p. 269-277, et HEMPTINE, même Recueil. Leurs expériences répondent à des conditions différentes, la limite des phénomènes n'ayant pas été recherchée par ces savants.

(4). *Oxyde de carbone et hydrogène. — Excès d'oxyde de carbone :*

$$100\,CO + 50,6\,H^2.$$

Vingt-quatre heures.

Tout l'hydrogène a disparu. Il reste $23^{vol},3$ de CO. Pas d'acide carbonique.

Rapports des éléments condensés :

$$3\,CO : 2\,H^2 \qquad \text{ou} \qquad C^3H^4O^3.$$

Ces rapports sont ceux de l'acide pyruvique. Ils répondraient aussi à un hydrate de carbone, avec addition d'oxyde de carbone à ses éléments

$$2\,CH^2O + CO^2,$$

ou bien encore à un hydrate de carbone oxydé

$$C^6H^8O^4 + O^2,$$

comparable aux oxycelluloses.

Le produit offre une odeur alcoolique fugace, provenant d'une trace de matière. Sa dissolution aqueuse exerce des actions réductrices, peu prononcées d'ailleurs, sur le tartrate cupropotassique et sur le chlorure mercurique neutre. Elle réduit mieux l'azotate d'argent ammoniacal.

La matière soluble dans l'eau, isolée par évaporation ménagée, puis calcinée, se carbonise, en développant une odeur de caramel, avec nuance butyrique.

J'ai observé les mêmes rapports et produits, dans une expérience faite avec un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, en volumes strictement égaux.

(5). *Oxyde de carbone, hydrogène et azote*

$$(1^v + 2^v + 1^v) : 100\,CO + 216,2\,H^2 + 113,2\,Az^2.$$

Vingt-quatre heures.

Il ne reste ni acide carbonique, ni oxyde de carbone,

ni hydrocarbure, ni ammoniac

$$\left.\begin{array}{ll} H^2 \text{ disparu} \ldots\ldots & 147{,}1 \\ Az^2 \text{ absorbé} \ldots\ldots & 48{,}4 \end{array}\right\} \text{Rapport } 1 : 3{,}04$$

Rapports des éléments condensés :

$$CO : Az : H^3, \quad \text{soit} \quad CO + AzH^3.$$

Ainsi, en présence d'un excès notable d'hydrogène, nous observons dans le produit les rapports

$$CH^3AzO,$$

c'est-à-dire ceux du formamide, ou plutôt d'un amide tel que

$$(CHO.AzH^2)^n \quad \text{ou} \quad (CHAz)^n, mH^2O + (n-m)H^2O$$

dérivé de cet hydrate de carbone $(CH^2O)^n$, qui résulte de l'action directe de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone.

(6). *Oxyde de carbone, hydrogène et azote*

$$(2^v + 3^v + 1^v) : 100\,CO + 158{,}3\,H^2 + 62{,}5\,Az^2.$$

Les excès d'hydrogène et d'azote sont faibles.

Vingt-quatre heures.

Il ne reste ni acide carbonique, ni oxyde de carbone, ni gaz hydrocarboné, ni gaz ammoniac :

$$\left.\begin{array}{ll} H^2 \text{ disparu} \ldots\ldots & 131 \\ Az^2 \text{ absorbé} \ldots\ldots & 40 \end{array}\right\} \text{Rapport } 1 : 3{,}27$$

Rapports des éléments condensés :

$$CO : H^{2,6} : Az^{0,4}, \quad \text{soit} \quad CO + 0{,}8\,AzH^3 \quad \text{ou} \quad C^5H^4Az^4O + 4H^2O.$$

C'est la formule de la sarcine : mais il y a là sans doute une simple coïncidence. En effet, si l'on tient compte de la condensation simultanée d'un excès de CO, rendue possible par l'insuffisance de l'hydrogène, les rapports du produit principal pourraient répondre à la relation plus simple $(CO.AzH^3)^n$, signalée plus haut.

En réalité, il n'y a ici ni acide cyanhydrique, ni acide formique. Le produit est un mélange de matières solubles

dans l'eau, lesquelles dégagent de l'ammoniaque par ébullition avec un alcali; et d'une matière insoluble, décomposable par calcination, avec odeur de corne brûlée et formation d'alcalis pyrogénés, de l'ordre de la quinoléine, autant qu'on peut en juger d'après leurs réactions générales et leur odeur.

D'après ces résultats, la réaction simultanée de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sur l'azote développe des composés azotés complexes et condensés. Mais la quantité de matière sur laquelle j'opérais était trop petite pour tenter la séparation de ces composés. En définitive, ils dérivent, par substitution amidée, des hydrates de carbone engendrés dans l'action de l'effluve sur un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Rappelons ici l'existence des alcalis exempts d'oxygène dérivés du glucose, que M. Tanret a obtenus par la réaction de l'ammoniaque. Les composés amidés dérivés de l'oxyde de carbone sont remarquables par leur plus grande richesse en azote; cet élément y étant contenu à atomes égaux avec le carbone, précisément comme dans l'acide cyanhydrique et ses dérivés.

On peut en rapprocher notamment les polymères de l'acide cyanhydrique, tels que le dérivé amidé connu du nitrile malonique, $C^3H(AzH^2)Az^2$, ou bien encore l'acétocyanamide, $C^4H^6Az^4O$, et certains corps congénères de la xanthine et de la série urique, tels que les principes de transformation de l'acide cyanhydrique signalés par M. A. Gautier.

Toute cette famille de composés se rattache étroitement à l'acide formique et, par conséquent, à son anhydride, l'oxyde de carbone.

II. — Acide carbonique.

(1). *Acide carbonique pur.* — J'ai observé précédemment (1) que l'acide carbonique, soumis à l'action de

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XVII, p. 143 et 144.

l'effluve, pendant douze heures, se décompose, en produisant à la fois un gaz doué de propriétés très oxydantes (acide percarbonique), de l'oxyde de carbone, et le sous-oxyde de carbone solide précédemment signalé. Ceci s'observe en l'absence du mercure, et la réaction a lieu même en présence d'un excès d'oxygène.

Si l'on opère sur le mercure, l'excès d'oxygène est absorbé par ce métal; mais on continue à obtenir du sous-oxyde. J'ai répété récemment la dernière expérience.

(2). *Acide carbonique et hydrogène.* — Il convient d'opérer avec une dose d'hydrogène double de celle employée pour l'oxyde de carbone.

Soit $CO^2 + 2H^2$ environ (six heures) :

Gaz initial....	$CO^2 = 100$	Gaz final....	$CO^2 = 3$
»	$H^2 = 220$	»	$H^2 = 27$

Rapports des éléments condensés :

$$CH^4O^2 \text{ soit } (CH^2O)^n + nH^2O.$$

Le produit est en effet constitué par quelques gouttelettes d'un sirop aqueux, doué d'une odeur semblable à celle de l'acide acétique. Cette odeur disparaît presque aussitôt par évaporation et il reste une matière fixe et carbonisable par la chaleur, avec odeur de caramel.

Cette matière, d'ailleurs, ne contenait pas d'aldéhyde méthylique; les réactions successives de l'ammoniaque et de l'eau bromée ayant donné des résultats négatifs. C'est un hydrate de carbone, congénère des sucres, identique avec celui que fournit l'oxyde de carbone; sans doute, d'après l'odeur, avec une trace d'acide acétique isomérique.

(3). Au début de la réaction développée par l'effluve, on observe la formation d'une certaine dose d'oxyde de carbone, qui disparaît (p. 22) lorsqu'on prolonge l'expérience.

(4). *Acide carbonique, azote et hydrogène*

$$(1^v + 1^v + 3^v) :$$

Gaz initial....	$CO^2 = 100$	Gaz final....	CO^2, CO nuls
	$Az^2 = 125$		$Az^2 = 46,8$
	$H^2 = 300$		$H^2 = 46,7$

Le produit, traité par l'eau, forme une liqueur spontanément effervescente, contenant de l'azotite d'ammoniaque.

Rapports des éléments condensés :

$$CO^2 H^{5,03} Az^{1,67};$$

soit

$$CO\,Az\,H^3 + H^2O + Az^{0,67}$$

ou

$$4(CHO.AzH^2) + AzO^2.AzH^4 + 2H^2O;$$

c'est-à-dire un mélange du même composé amidé que forme l'oxyde de carbone, avec l'azotite d'ammoniaque dissous dans 2 molécules d'eau. Peut-être s'agit-il ici d'une combinaison azoïque proprement dite, dissociable par l'eau.

En tous cas, l'addition de l'eau avec le produit récemment obtenu manifeste, à froid, les réactions de l'acide azoteux, celles de l'ammoniaque, ainsi que l'effervescence lente à froid des dissolutions de l'azotite d'ammoniaque. J'ai retrouvé la même formation avec d'autres corps, notamment les acides acétique et propionique, ainsi qu'il sera dit plus loin.

(5). *Acide carbonique, azote et hydrogène*

$$(1^v + 1^v + 2^v);$$

vingt-quatre heures :

Gaz initial....	$CO^2 = 100$	Gaz final....	CO^2, CO nuls
	$H^2 = 200$		$H^2 = 13,5$
	$Az^2 = 114$		$Az^2 = 64,8$

Rapports des éléments condensés :

$CH^{3,73} AzH^2$; soit $CH^{0,73}O^2 + AzH^3$ ou $CH^{1,73}(AzH^2)O^2$.

formule voisine de $CO\,AzH^2,H^2O$; ou plutôt d'un composé amidé qui dériverait, par substitution, d'un générateur plus oxydé que l'oxyde de carbone, tel qu'un dérivé uréique complexe. Mais je n'insiste pas, de tels produits nécessitant une étude plus spéciale.

En résumé :

1° L'oxyde de carbone et l'acide carbonique, en réagissant sur un excès d'hydrogène, se condensent, sous l'influence de l'effluve électrique, en hydrate de carbone

$$\left.\begin{matrix} n(CO + H^2) \\ n(CO^2 + 2H^2) \end{matrix}\right\} = C^nH^{2n}O^n - mH^2O.$$

Cette formation doit être rapprochée à la fois des réactions physiologiques qui condensent l'acide carbonique et l'eau, en formant également des hydrates de carbone dans les végétaux, et des réactions pyrogénées qui ont pour point de départ la formation du résidu CH^2O, dans la distillation sèche des sels de l'acide formique : ces derniers dérivent pareillement de la réaction de l'oxyde de carbone et de l'eau.

En effet, qu'il me soit permis de rappeler que j'avais, dès l'origine de mes recherches sur la synthèse des carbures d'hydrogène en 1860 (1), insisté sur la genèse de ce résidu fondamental CH^2O

$$2CHMO^2 = CH^2O + CO^3M$$

et sur sa métamorphose pyrogénée, d'abord en formène

$$2CH^2O = CO^2 + CH^4,$$

et consécutivement, par perte d'hydrogène, en carbures condensés, C^nH^{2n}. J'ai découvert la production du formène et celle de l'éthylène et de ses homologues par cette méthode, en opérant avec l'acide formique préparé spéciale-

---

(1) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 13 et 24. Ce résidu était écrit en équivalents CHO.

ment au moyen de l'oxyde de carbone; c'est-à-dire au moyen du même générateur que les produits dérivés de l'action de l'effluve. Ajoutons que j'ai particulièrement insisté, dans mes *Leçons sur les méthodes générales de synthèse en Chimie organique,* professées au Collège de France en 1864 (¹), sur les relations suivantes : la formation de ce groupement CH^2O, dérivé expérimentalement de l'acide carbonique et de l'eau, au même titre qu'en dérivent les principes immédiats des plantes, conduit à rapprocher les mécanismes de condensation moléculaire, qui règlent la synthèse physiologique des principes végétaux, de ceux qui déterminent la synthèse pyrogénée des carbures d'hydrogène.

Les expériences actuelles montrent que les synthèses électriques procèdent également du même groupement et des mêmes composés binaires. Elles sont dès lors en connexion étroite avec la première série de mes expériences de synthèse.

2° Dans la réaction des oxydes de carbone et de l'hydrogène, sous l'influence de l'effluve, si l'hydrogène fait en partie défaut, on obtient des composés condensés plus oxydés.

3° Ajoutons de l'azote aux mélanges de l'hydrogène avec les oxydes de carbone; nous obtenons, lorsque ces oxydes ne sont pas en excès, des composés très riches en azote, de la formule

$$(CO\,H^3Az)^n \quad \text{ou} \quad (CO\,H^3Az)^n - m\,H^2O,$$

composés dont la formule répondrait à celle des polymères de l'acide cyanhydrique et de leurs hydrates, et plus spécialement des corps de la série urique, ou xanthinique.

Si les oxydes de carbone sont en excès, les composés azotés résultant de leur condensation se rattachent aux mêmes séries, ainsi qu'à la série des uréides.

(¹) Publiées la même année chez Gauthier-Villars. *Voir* p. 181.

4° Dans les cas où il se forme de l'eau libre au cours de ces réactions, — ce qui arrive particulièrement en partant de l'acide carbonique, — on voit apparaître l'azotite d'ammoniaque, produit normal de la fixation de l'azote sur les éléments de l'eau.

Tels sont les caractères fondamentaux des réactions de l'effluve, poussées à leur limite, sur les mélanges que les oxydes du carbone constituent avec l'hydrogène et l'azote.

ACTIONS CHIMIQUES EXERCÉES PAR L'EFFLUVE ÉLECTRIQUE SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES. — SYSTÈMES GAZEUX. — CARBURES D'HYDROGÈNE ET AZOTE;

PAR M. BERTHELOT.

TROISIÈME MÉMOIRE.

J'ai étudié les carbures gazeux les plus simples, types de tous les autres, tels que le formène et l'hydrure d'éthylène, types des carbures saturés, C^nH^{2n+2};

L'éthylène et le propylène, types des carbures incomplets du premier ordre, C^nH^{2n};

L'acétylène et l'allylène, types des carbures incomplets du second ordre, C^nH^{2n-2}.

J'y ai joint le triméthylène, qui présente le cas d'isomérie le plus simple connu parmi les gaz.

Je rappellerai que j'ai déjà étudié certaines réactions de l'effluve sur la benzine et sur les mélanges de sa vapeur, tant avec l'hydrogène qu'avec l'azote (1), la benzine étant le type des carbures cycliques, c'est-à-dire à saturation relative (2).

(1) *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 380 et 382.

(2) Ce recueil, 7e série, t. XI, p. 36. Les faits observés s'interprètent mieux en rectifiant un peu la formule proposée (*voir* le présent Mémoire, p. 36).

Je vais aujourd'hui exposer les résultats obtenus par l'action propre de l'effluve sur ces carbures, envisagés isolément, et sur leur mélange avec l'azote libre.

I. — FORMÈNE, CH^4.

(1). *Formène* pur.

Vingt-quatre heures d'effluve.

Gaz initial..... $CH^4 = 100^{vol}$ Gaz final... $H^2 = 105^{vol},2$
$CH^4 = 4^{vol},4$

Le formène a perdu la moitié de son hydrogène et même un peu plus, sa décomposition étant presque accomplie.

Rapports exacts des éléments condensés : $C^8H^{14,4}$, ou $C^{10}H^{18}$.

Dans mes anciennes expériences (1877), le formène avait formé un carbure à odeur d'essence de térébenthine; tandis que le térébenthène avait fixé l'hydrogène suivant les rapports $C^{10}H^{16} + H^{2,5}$ (1), en se polymérisant.

Au début, le formène produit un peu d'acétylène, qui disparaît ensuite en se condensant.

(2). *Formène et azote :* $CH^4 + Az^2$.

Volumes égaux. Vingt-quatre heures.

Gaz initial : $CH^4 = 100$ vol. Gaz final : $H^2 = 115,7$
$Az^2 = 100$ $CH^4 = 3,4$
$Az = 74,1$
Az absorbé $= 25,9$

Rapports des éléments condensés :

$$[C^2H^3Az \text{ ou } [C^2H(AzH^2)]^n.$$

On peut regarder ce produit comme une tétramine $C^8H^{12}Az^4$, se rattachant au précédent carbure C^8H^{14}; lequel dérive du formène, c'est-à-dire des résidus CH et CH^2 de ce dernier.

Ce corps est solide et bleuit le papier de tournesol

(1) *Essai de Méc. chim.*, t .II, p. 379 et 382.

humide. Il a la formule d'une acétylénamine polymérisée : on connaît, en effet, quelques dérivés appartenant à ce type (*voir* Beilstein).

II. — HYDRURE D'ÉTHYLÈNE (éthane) : C^2H^6.

(1). *Hydrure d'éthylène pur :* C^2H^6.

Vingt-quatre heures.

Gaz initial : $C^2H^6 = 100$ vol. Gaz final : $H^2 = 107,8$
$CH^4 = 0,7$ (ou $C^2H^6 = 0,35$)

Le carbure a perdu un tiers de son hydrogène, et même un peu plus.

Rapports exacts des éléments condensés :

$$C^2H^{3,66} \quad \text{ou} \quad C^8H^{14,6} \quad \text{ou} \quad C^{10}H^{18}.$$

Ce sont les mêmes rapports sensiblement que pour le formène ; quoique le produit ne semble pas identique. L'odeur rappelle également celle de l'essence de térébenthine et celle de certaines huiles dites de *vin*, obtenues par l'action de l'acide sulfurique sur les composés éthyliques. J'ai signalé plus haut (p. 14) la formation d'un produit analogue dans la réaction de l'effluve sur l'alcool *liquide*.

(2). *Hydrure d'éthylène et azote :* $C^2H^6 + Az^2$. — Volumes égaux, vingt-quatre heures.

Gaz initial : $C^2H^6 = 100$ vol. Gaz final : $H^2 = 98,2$
$Az^2 = 100$ vol. $CH = 3,0$
$Az^2 = 73,5$
Az absorbé $= 26,5$

Rapports exacts des éléments condensés :

$$C^2H^{3,96}Az^{0,535}.$$

Le produit est analogue au dérivé du formène.

Le carbure a perdu, comme plus haut, son excès d'hydrogène, par rapport à l'éthylène, et même un peu plus.

Ces rapports répondent à

$$C^{16}H^{32}Az^4 \text{ ou } [C^8H^{12}(AzH^2)^2]^n,$$

tétramine dérivée du carbure C^8H^{14}; ou plutôt, comme ce carbure lui-même, de la soudure de résidus C^2H^3 et C^2H^5, dérivés de l'éthylène.

On remarquera que le rapport du carbone à l'azote, dans le dérivé de l'hydrure d'éthylène, est la moitié seulement du rapport observé pour le dérivé du formène : ce qui s'accorde avec l'origine de ces deux dérivés, comme avec la différence de constitution des carbures condensés générateurs C^8H^{14}.

III. — Éthylène : C^2H^4.

(1). *Éthylène pur :* C^2H^4.

Le gaz pur diminue rapidement sous l'influence de l'effluve, en formant d'abord un liquide, déjà observé par P. Thenard et par moi-même (1). En même temps prennent naissance un peu d'acétylène et d'hydrure d'éthylène.

En prolongeant l'action vingt-quatre heures, on a obtenu

Gaz initial...	100 volumes	Gaz final...	H^2	$= 25,15$
		» ...	C^2H^6	$= 4,35$

Il ne restait pas d'acétylène.

Il en résulte pour les produits condensés les rapports $C^2H^{3,4}$, rapports voisins de $(C^8H^{14})^n$;

Ce sont les mêmes sensiblement que pour C^2H^6. Dans mes anciens essais, j'avais trouvé $C^{10}H^{16,6}$, très voisin de C^8H^{14}.

(2). *Éthylène et azote :* $C^2H^4 + Az^2$.

Volumes égaux. Vingt-quatre heures.

Gaz initial...	$C^2H^4 = 100$	Gaz final...	H^2	$= 28,6$
	$Az^2 = 100$	» ...	C^2H^6	$= 0,4$
			Az	$= 72,2$
		Az absorbé..		$27,8$

(1) *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 379

Ni acétylène, ni gaz ammoniac sensible. Produit condensé semblable aux précédents, alcalin et doué de même d'une odeur qui rappelle le cacao grillé et certains dérivés de la xanthine.

Rapports des éléments condensés : $C^{16}H^{32}Az^4$; les mêmes sensiblement que pour l'hydrure d'éthylène.

Le volume de l'azote fixé est sensiblement égal à celui de l'hydrogène éliminé.

IV. — Acétylène : C^2H^2.

(1). *Acétylène :* C^2H^2. — Ce gaz pur, soumis à l'action de l'effluve, se condense avec une grande rapidité, en donnant naissance à des produits d'abord liquides (1), puis solides, que j'ai examinés à diverses reprises (2). Leur décomposition par la chaleur est explosive : ce qui atteste le caractère endothermique de ces polymères; elle développe, entre autres, du styrolène. Ces produits absorbent rapidement l'oxygène de l'air.

Cette prompte condensation de l'acétylène s'opère en laissant seulement 2 centièmes d'un gaz, constitué par 1,8 d'hydrogène; 0,8 d'éthylène et 0,08 de C^2H^6.

(2). *Acétylène et azote :* $C^2H^2 + Az^2$, à volumes égaux. — Condensation rapide de l'acétylène, comme s'il était libre. Mais si l'on maintient les produits en contact avec l'azote, ce dernier gaz est absorbé en proportion sensible.

100 volumes de C^2H^2 ont absorbé, après vingt-quatre heures, 11,4 volumes d'azote. Il ne resterait pas d'hydrogène sensible, ni de carbure gazeux.

Rapports des éléments dans le produit condensé

$$C^{18}H^{18}Az^2 \quad \text{ou} \quad C^{16}H^{16}Az^2.$$

La première formule est la même que pour le dérivé

(1) Signalés par P. Thenard.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e sér., t. X, p. 67; 1877.

azoté de la benzine (¹). En tout cas, ce dérivé de l'acétylène est très différent des dérivés de l'éthylène et de son hydrure.

V. — PROPYLÈNE : C^3H^6.

(1). *Propylène :* C^3H^6 pur. Préparé avec l'iodure d'allyle et le mercure.

Sous l'influence de l'effluve, le carbure se condense rapidement en un liquide. Au bout de peu d'heures, la limite est atteinte. Cependant, j'ai cru devoir prolonger l'action, pour rendre les résultats comparatifs avec ceux fournis par les autres carbures.

Dans ces conditions, le volume gazeux, qui avait d'abord diminué, éprouve ensuite une augmentation sensible. En définitive, j'ai obtenu :

Gaz initial, C^3H^6.	100 vol.	Gaz final.....	$H^2 = 34,2$
		»	$CH^4 = 0,7$

Rapports des éléments condensés : $C^3H^{5,3}$, soit $C^{15}H^{26}$: rapports fort voisins d'un polymère de l'allyle $(C^3H^5)^n$ et également voisins de la composition centésimale des carbures condensés qui dérivent du formène et de l'éthylène.

La limite pondérale de stabilité est donc à peu près la même pour les trois séries, sous l'influence de l'effluve.

(2). *Propylène et azote :* $C^3H^6 + Az^2$.

Vingt-quatre heures; volumes égaux.

Première réaction rapide, qui répond sans doute à la condensation du carbure, suivie de l'absorption plus lente de l'azote. A la fin, ni acétylène, ni gaz ammoniac; résine blanchâtre à réaction alcaline, de même odeur que le dérivé éthylénique.

(¹) Ce dernier répondrait à un dérivé complexe de l'hydrure C^6H^8 et de la benzine C^6H^6, tel que

$$C^6H^5 — C^6H^4 — C^6H^5(AzH^2)^2$$

(*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7ᵉ sér., t. XI, p. 36).

Gaz initial...	$C^3H^6 = 100$ vol.	Gaz final.....	$H^2 = 17,2$
	$Az^2 = 100$ vol.		$Az = 60,5$
		Azote absorbé...	39,5

Rapports des éléments condensés : $C^3H^{5,65}Az^{0,8}$.

Le rapport du carbone à l'hydrogène est à peu près le même que pour le propylène, sauf un excès sensible d'hydrogène. Le volume de l'azote absorbé est à peu près double de celui de l'hydrogène dégagé. Ces rapports répondent aux suivants, en nombres entiers :

$$C^{15}H^{28}Az^4 \quad \text{ou} \quad C^{15}H^{20}(AzH^2)^4,$$

tétramine qui se rattacherait à un carbure $C^{15}H^{24}$, résultant de la soudure de résidus C^3H^7 et C^3H^5, dérivés du propylène et de l'allylène.

VI. — Triméthylène : C^3H^6.

Il existe deux carbures de la formule C^3H^6, le propylène normal et le triméthylène, dont l'existence a donné lieu à diverses théories : les unes le rattachent à la série cyclique, dont il n'offre, cependant, aucun des caractères chimiques ou physiques. Je préfère l'envisager comme le représentant d'une isomérie remarquable, l'isomérie dynamique, en raison de l'excès d'énergie emmagasinée lors de sa formation; excès que constate la détermination de sa chaleur de formation (1). L'étude de l'action de l'effluve sur ces deux isomères et sur leur mélange avec l'azote offre dès lors un intérêt particulier, indépendamment même de la comparaison de la série propylique avec la série éthylique.

(1). *Triméthylène :* C^2H^6.

Vingt-quatre heures.

Réaction sensiblement plus lente qu'avec le propylène, avec formation d'un liquide analogue :

Gaz initial.....	100 vol.	Gaz final.....	$H^2 = 37,3$
		»	$CH^4 = 1,5$

(1) *Thermochimie : Données et lois numériques,* t. I, p. 279 et 480.

Ce sont à peu près les mêmes chiffres que pour le propylène.

Rapport des éléments condensés : $C^3H^{5,25}$;

Sensiblement le même qu'avec le propylène répondant à $C^{15}H^{26}$.

Il semble donc que le polymère électrique soit identique ou isomérique pour le propylène et pour le triméthylène.

(2). *Triméthylène et azote :* $C^3H^6 + Az^2$.

Vingt-quatre-heures; volumes égaux.

Au bout de trois heures, le volume a diminué de moitié; sans doute par l'effet de la condensation du carbure; puis succède une action plus lente, répondant à l'absorption de l'azote :

Gaz initial...	$C^3H^6 = 100$ vol.	Gaz final.....	$H^2 = 41,4$
		»	$CH^4 = 1,6$
	$Az^2 = 100$ vol.		$Az = 61,4$
		Azote absorbé..	38,6

Le dégagement de l'hydrogène est le même sensiblement qu'avec le triméthylène pur, et le volume de l'azote absorbé à peu près égal à celui de l'hydrogène dégagé.

Rapports exacts des éléments condensés : $C^3H^{5,15}Az^{0,8}$;

soit en nombres entiers : $C^{15}H^{26}Az^4$ ou $C^{15}H^{18}(AzH^2)^2$.

Ces rapports sont les mêmes que ceux observés avec le propylène; sauf pour l'hydrogène, la dose éliminée de cet élément étant double, comme s'il y avait un résidu C^3H^5 de plus, à la place de C^3H^7, dans la constitution de la tétramine.

VII. — Allylène : C^3H^4.

(1). *Allylène* pur, C^3H^4 (dérivé de l'acétone chlorhydrique).

Ce gaz se condense rapidement sous l'influence de l'effluve; il a laissé seulement 3,0 centièmes d'hydrogène pur, quantité qui répond à $\frac{1}{16}$ H. Le produit possède une odeur empyreumatique de fumée, tenace, âcre et péné-

trante, fort distincte de celle du mésitylène. Il n'est guère volatil à la température ordinaire.

Ces rapports seraient voisins de $(C^{15}H^{10})^2$,

(2). *Allylène et azote :* $C^2H^4 + Az^8$.

Vingt-quatre heures; à volumes égaux.

100 volumes de C^3H^4 ne laissent ni hydrogène, ni carbure, ni gaz ammoniac sensibles.

Az absorbé..... 17,8

Rapports des éléments dans le produit condensé : $C^3H^4Az^{0,38}$, voisins de $C^{15}H^{20}Az^2$.

On remarquera que le volume de l'azote absorbé par l'allylène est moitié plus faible que pour le propylène et le triméthylène. Il en est de même, ainsi qu'il a été dit, du dérivé azoté de l'acétylène, comparé avec celui de l'éthylène.

En résumé, sous l'influence de l'effluve :

1° Les carbures acétyléniques, C^nH^{2n-2}, se changent en polymères condensés, sans perte notable d'hydrogène;

2° Les carbures éthyléniques, C^nH^{2n}, se polymérisent aussi, mais en perdant une dose d'hydrogène répondant à une fraction d'équivalent par molécule de carbure; c'est-à-dire qu'il se forme des dérivés $(C^nH^{2n})^m - H^2$, m étant égal à 4 ou 5 (ou multiple) : ce qui rapproche ces derniers de la composition centésimale des camphènes; ils représentent sans doute des carbures cycliques;

3° Les carbures forméniques, C^nH^{2n+2}, perdent en plus 2 atomes d'hydrogène par molécule; en formant des dérivés qui semblent identiques avec ceux des carbures éthyléniques, dont les carbures forméniques représentent les hydrures;

4° Tous les carbures étudiés fixent de l'azote, en formant des composés alcalins de l'ordre des polyamines, probablement cycliques;

5° Ces polyamines semblent : des tétramines, avec les carbures éthyléniques et forméniques;

Des diamines, avec les carbures acétyléniques.

Elles dérivent de l'association de l'azote et des carbures polymérisés, d'ordinaire avec perte d'hydrogène, sous l'influence de l'effluve.

En raison de cette perte d'hydrogène, les polyamines peuvent être envisagées comme des composés cycliques, résultant de l'association du groupement amide, AzH^2, avec les résidus du carbure initial générateur; par exemple avec un résidu C.CH, dans le cas du formène,

$$CH^4 \text{ engendrant } (C.CH.AzH^2)^n;$$

avec les résidus C^2H^3, dans le cas de l'hydrure d'éthylène et de l'éthylène,

$$C^2H^6 \text{ et } C^2H^4$$

engendrant

$$[(C^2H^3.C^2H^3.AzH^2)^2]^n = C^{16}H^{32}Az^2;$$

avec le résidu C^3H^4, dans le cas du propylène,

$$C^3H^6 \text{ engendrant } (C^3H^4)^5(AzH^2)^4 = C^{15}H^{28}Az^4$$

et C^3H^3, C^3H^4 dans le cas du triméthylène,

$$C^3H^6 \text{ engendrant } (C^3H^4)^3(C^3H^3)^2(AzH^2)^4 = C^{15}H^{26}Az^4.$$

Les polyamines formées au moyen de l'acétylène et de l'allylène se rattachent à des types cycliques analogues, mais dans lesquels une diminution plus forte des capacités de saturation du carbone et de l'azote aboutit à des composés où la dose relative de l'azote, comparée à la formule des générateurs, est moitié moins élevée que dans les précédents. Soit, pour le cas de l'acétylène,

$$C^2H^2 \text{ engendre } [(C^2H^2)^3C^2.AzH^2]^2;$$

pour le cas de l'allylène,

$$C^3H^4 \text{ engendre } C^3H^4(C^3H^3)^4(AzH^2)^2.$$

C'est ici le lieu de déclarer nettement que les formules

précédentes sont purement empiriques, et destinées seulement à rendre compte des rapports observés dans la condensation des éléments, les produits étant susceptibles de représenter des mélanges. Mais la constitution de ces produits ne comprend ni cyanhydrates, ni dérivés azoïques ou hydraziniques, ainsi qu'il a été dit plus haut et qu'il est établi par l'étude spéciale des réactions des composés organiques appartenant à ces dernières catégories. On comprendra dès lors que je n'essaye pas de transformer de semblables symboles en formules dites *rationnelles* et *systématiques,* aujourd'hui prématurées.

Quoi qu'il en soit, je le répète, il y a là toute une famille de composés nouveaux, très riches en azote, remarquables par leur origine, leur formation directe au moyen de l'azote libre et les mécanismes électriques de leur synthèse.

ACTIONS CHIMIQUES DE L'EFFLUVE ÉLECTRIQUE. — ALCOOLS ET DÉRIVÉS ÉTHÉRÉS, EN PRÉSENCE DE L'AZOTE.

PAR M. BERTHELOT.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

Je vais examiner les réactions de l'effluve électrique sur les alcools en présence de l'azote : alcools méthylique, éthylique, propylique normal et isopropylique, allylique: ces réactions étant poussées jusqu'à leur limite. J'y joindrai quelques essais qualitatifs sur les phénols de diverses valences; puis j'exposerai des expériences, toujours poussées jusqu'à la limite, avec les composés alcooliques formés par déshydratation, tels qu'un éther simple, l'éther glycolique ou pseudoxyde d'éthylène, et les éthers dialcooliques : méthylique et éthylique (éther ordinaire). Ces expériences ont été exécutées les unes sur les éthers gazeux, lorsque leur tension de vapeur est suffisante; les

autres sur un poids connu des alcools ou éthers, contenu dans une petite ampoule, poids calculé de façon à maintenir le composé en présence d'un excès de gaz azote. Voici les résultats.

I. — Alcool méthylique : CH^4O.

(1). *Alcool méthylique :* $0^{gr},0515$; $Az = 11^{cc},5$.

Vingt-quatre heures.

Gaz dégagés : $H^2 = 18^{cc},5$;

$CO = 0^{cc},9$.

Az^2 absorbé $= 9^{cc},4$.

Le volume des gaz étant connu, ainsi que les conditions de pression et de température, on trouve que les chiffres obtenus pour le produit condensé répondent aux rapports des éléments suivants :

$$CH^4O + \tfrac{1}{2}Az - H;$$

soit

$$C^4H^{12}Az^2O^4 \quad \text{ou} \quad [C^2H(HO)(AzH^2) + H^2O]^2.$$

Ce serait la formule d'un composé de l'ordre des amidines ou de leurs hydrates, congénère du dérivé du formène $(C^2H.AzH^2)^n$, signalé dans le Mémoire précédent (p. 32) et offrant le même rapport atomique entre le carbone et l'amide.

(2). L'expérience suivante se rapporte aux débuts de la réaction, c'est-à-dire à un moment où, l'absorption de l'azote étant à peine commencée, la réaction ne représente guère que les débuts de la décomposition propre de l'alcool méthylique. On opérait sur les quantités suivantes :

$CH^4O = 0^{gr},55$; $Az^2 = 14^{cc},0$;

Gaz obtenus : 37^{cc} (réduits à h et t initiaux), soit :

	cc
H^2	16,3
CH^4	4,7
CH^4O (vapeur)	2,6
CO^2	0,5
CO	1,2
Az^2	11,7
	37,0

Az absorbé : $2^{cc},3$.

La formation des gaz observés répond à la coexistence de plusieurs réactions simples, telles que

(1) $$n\,CH^4O = (CH^2O)^n + n\,H^2,$$

réaction dominante, comme l'atteste la forte dose de l'hydrogène formé. Elle se traduit par la formation de produits aldéhydiques condensés, faciles à constater et comparables aux dérivés polymérisés des oxydes de carbone et des carbures d'hydrogène;

(2) $$2\,CH^4O = CH^4 + CO^2 + 2\,H^2$$

et, consécutivement, une troisième molécule de

$$CH^4O + H^2 = CH^4 + H^2O;$$

en tout

$$3\,CH^4O = 2\,CH^4 + CO^2 + H^2O + H^2;$$

(3) $$CH^4O = CO + 2\,H^2.$$

(3). Une autre expérience a eu pour objet d'examiner un degré plus avancé de la réaction, encore éloignée de sa limite. Quantités employées :

$$CH^4O = 0^{gr},181; \qquad Az^2 = 12^{cc},2.$$

Après une heure trente minutes :

Gaz recueillis $= 71^{cc},5$ (réduits à h et t initiaux), soit :

	cc
H^2	42,8
CH^4	11,0
CH^4O (vapeur)	1,2
CO	5,4
CO^2	5,0
Az^2	6,1
	71,5

Az absorbé : $6^{cc},1$;

Soit $\frac{Az}{10}$ pour CH^4O initial; l'absorption n'ayant atteint que le cinquième de sa limite.

Pour CH^4O, il s'est formé $\frac{1}{3,5}H^2$; $\frac{1}{13}CH^4$; $\frac{1}{30}CO$; $\frac{1}{30}CO^2$.

L'hydrogène a crû ainsi, un peu au delà de la moitié de sa proportion finale; le formène a crû aussi proportionnellement à l'hydrogène, sauf à disparaître dans la dernière période de l'expérience; de même pour l'oxyde de carbone.

Ces résultats montrent que les réactions décomposantes du début ont continué à se développer, pendant que l'azote commençait à s'absorber.

II. — Alcool éthylique : C^2H^6O.

(1). Quantités employées : *Alcool éthylique,* $0^{gr},056$. $Az^2 = 19^{cc},1$. Vingt-quatre heures.

Gaz recueillis :

	cc
H^2	26,8
CO^2	0,2
Az^2	8,2
	35,2
Az^2 absorbé	10,9

Tout calcul fait, on trouve :

Rapports des éléments condensés :

$$C^2H^6O - H^2 + Az^{0,8};$$

soit

$$C^{10}H^{20}Az^4O^5 \quad \text{ou} \quad C^{10}H^{10}Az^4 + 5H^2O.$$

L'hydrogène éliminé ainsi par une molécule d'alcool éthylique est double de l'hydrogène éliminé par une molécule d'alcool méthylique.

On pourrait simplifier la formule précédente, en admettant qu'un cinquième de l'alcool se fût transformé séparément sans absorber d'azote, le rapport atomique entre l'hydrogène éliminé et l'azote fixé étant celui de 2 : 1. On aurait alors pour le composé azoté le rapport

$$C^4H^8Az^2O^2 \quad \text{ou} \quad [C^2H(HO)AzH^2)]^2,$$

le même, à une double molécule d'eau près, que celui observé pour l'alcool méthylique.

En fait, une molécule d'alcool éthylique absorbe près du double de l'azote absorbé par une molécule d'alcool méthylique. Cette relation contraste avec celle qui existe entre les produits azotés dérivés du formène et les produits dérivés de l'éthylène, ces derniers étant moitié moins riches en azote pour une molécule.

Nous venons d'exposer la réaction limite; examinons les produits des réactions initiales.

(2). Quantités employées: $C^2H^6O = 0^{gr},176$. $Az^2 = 18^{cc},6$ Débuts, après une heure et demie d'effluve :

		cc
Gaz.....	H^2 =	27,9
	C^2H^6 =	2,0
	CO =	3,3
	CO^2 =	0,6
	Az^2 =	15,2
		49,0

La formation de l'hydrogène est déjà le phénomène dominant, attribuable à une décomposition propre d'un tiers environ de l'alcool condensé sous forme de

$$(C^2H^4O)^n + nH^2, \quad \text{ou} \quad (C^2H^2 + H^2O)^n + nH^2.$$

La dose d'azote absorbé simultanément était seulement $3^{cc},4$; c'est-à-dire la dixième partie du chiffre répondant à la limite atteinte, dans l'expérience (1), pour une molécule d'alcool mise en réaction.

(3). $C^2H^6O = 0^{gr},8$ environ. $Az = 16^{cc}$. Débuts :

		cc
Gaz.....	H^2 =	42,6
	C^2H^6 =	4,2
C^2H^4 et traces	C^2H^2 =	0,8
C^3H^6O vapeur	=	1,6
	Az^2 =	6,8
		56,0

Il y avait, en outre, une trace de AzH^3 libre. Les pro-

duits condensés possèdent une odeur irritante, qui rappelle les huiles de résine.

La réaction initiale offre ici le même caractère que dans l'expérience (2). Cependant, la dose d'azote absorbé est plus forte ($9^{cc},2$), tout en demeurant le phénomène accessoire; cet excès correspondait sans doute à la proportion beaucoup plus grande de l'alcool initial.

III. — Alcool propylique normal : C^3H^8O.

(1). *Alcool propylique normal :*

C^3H^8O	$0^{gr},082$
Az^2	$19^{cc},6$

Vingt-quatre heures.

Gaz restants (réduits à h et t initiaux) :

	cc
H^2	23,4
CO^2	2,0
CO	0,2
Az^2	7,4
	33,0

Az absorbé $12^{cc},2$.

En négligeant CO^2 et CO, dont la proportion est minime, on trouve pour les rapports des éléments condensés

$$C^3H^8O - H^2 + Az.$$

Ainsi une molécule d'alcool propylique normal a perdu 2 atomes d'hydrogène, comme l'alcool ordinaire, et gagné 1 atome d'azote; ce qui répond aux rapports suivants :

$$C^6H^{12}Az^2O^2 \quad \text{ou} \quad C^6H^8Az^2 + 2H^2O,$$

soit

$$[C^3H^2(AzH^2)H^2O]^2 \quad \text{ou} \quad [C^3H^3(HO)(AzH^2)]^2.$$

Ces rapports sont semblables aux rapports observés pour l'alcool éthylique. En effet, dans un cas comme dans l'autre, la molécule du dérivé azoté de l'alcool est plus azotée que celle du carbure correspondant : relation cor-

respondant à l'intervention de l'oxygène (ou de l'hydroxyle) dans la constitution des dérivés amides des alcools.

IV. — ALCOOL ISOPROPYLIQUE : C^3H^8O.

(1). *Alcool isopropylique :*

C^3H^8O	$0^{gr},0493$
Az^2	$18^{cc},4$

Vingt-quatre heures.

		cc
Gaz restants :	H^2	22,7
	CO	0,6
	Az^2	7,0
		30,3

Azote absorbé : $11^{cc},4$.

Rapports des éléments condensés :

$$C^3H^8O - H^2 + Az^{1,1}.$$

Ce sont les mêmes rapports que pour l'alcool propylique, et dès lors les mêmes conclusions.

V. — ALCOOL ALLYLIQUE : C^3H^6O.

(1). *Alcool allylique :*

C^3H^6O	$0^{gr},150$
Az	$23^{cc},5$

(vingt-quatre heures) :

		cc
Gaz restants :	H^2	6,8
	Az^2	4,3
		11,1

Az^2 absorbé : $19^{cc},2$. Formation d'une substance à réaction fortement alcaline.

On remarquera combien la dose d'hydrogène dégagée est faible, comparée à celle qui se développe aux dépens des alcools propylique et éthylique : relation d'autant plus

nette qu'elle se retrouve dans la réaction de l'effluve sur l'allylène.

Ainsi l'effluve ne manifeste presque aucune tendance à séparer l'hydrogène des composés moins riches en hydrogène que ceux de la série grasse.

Rapports des éléments condensés :

$$3C^3H^6O + Az^2 - \tfrac{2}{3}H.$$

Si l'on admettait quelque action secondaire exercée sur l'alcool allylique, de façon à ramener la proportion d'hydrogène éliminée dans la réaction principale à 1 atome, ces rapports deviendraient

$$C^9H^{16}Az^2O^3 \quad \text{ou} \quad [C^3H^3(HO)]^3(AzH^2)^2.$$

La dose d'azote ainsi fixée sur 1 molécule d'alcool est, dans tous les cas, inférieure d'un tiers à celle que fixe 1 molécule d'alcool propylique. Elle est, au contraire, supérieure à celle qui est fixée sur une molécule d'allylène. C'est là une relation analogue à celle qui existe entre l'éthylène et l'alcool éthylique : ce qui montre, par un nouvel exemple, la différence qui existe entre les termes hydrogénés (carbures) et les termes hydroxylés (alcools) d'une même série, au point de vue de la fixation électrique de l'azote.

Voici quelques essais exécutés sur les phénols, corps congénères des alcools; essais moins complets, à cause de la faible tension de vapeur de ces composés à la température ordinaire. Ils présentent cependant divers renseignements intéressants, soit au point de vue de l'azote fixé, soit au point de vue de l'hydrogène dégageable par les corps isomères et par les corps de valence différente.

VI. — Phénol : C^6H^6O.

Quelques décigrammes du composé ont été introduits au fond d'une éprouvette à effluve renversée, puis étalés à la surface du verre par une fusion, suivie d'une solidification convenable.

$Az^2 = 20^{cc},5$;

Vingt-quatre heures.

L'absorption de l'azote a été presque complète ($18^{cc},3$). Aucun gaz, hydrogène, oxyde de carbone, carbure, ne s'est dégagé.

Le produit azoté formé était neutre au tournesol. On n'a pas recherché la limite, le fait d'une absorption considérable étant constaté.

VII. — Phénols diatomiques : $C^6H^6O^2$.

On a opéré sur quelques décigrammes de chaque composé cristallisé, sans le fondre. $Az = 10^{cc}$. Vingt-quatre heures :

	Pyrocatéchine (ortho).	Hydroquinon (para).	Résorcine (méta).
	cc	cc	cc
Az absorbé.....	9,8	0,9	0,9
H^2 dégagé.....	0	0	0,1
CO, CO^2, carbures.		nuls sensiblement	

On observe une différence considérable entre les absorptions d'azote par ces trois composés, dans les mêmes conditions de temps et d'appareils. Rien ne prouve que la limite ait été atteinte. Les produits étaient neutres au tournesol, même le dérivé de la pyrocatéchine.

Il est remarquable que l'hydroquinon, qui perd si facilement deux atomes d'hydrogène pour se changer en quinon, n'éprouve pas une semblable perte sous l'influence de l'effluve.

VIII. — Phénol triatomique : $C^6H^6O^3$.

Pyrogallol. — Quelques décigrammes en poudre :

	cc
Az absorbé.....	2,4
H^2 dégagé.....	0,6
CO.....	0,3

Ni CO^2, ni carbures.

Ces résultats montrent une grande diversité dans la sa.

turation des divers phénols par l'azote. Le phénol ordinaire a seul manifesté une tendance notable à fixer cet élément.

On doit noter que les phénols ne dégagent, pour ainsi dire, point d'hydrogène sous l'influence de l'effluve électrique, pas plus que les dérivés benzéniques en général.

DÉRIVÉS DES ALCOOLS.

Nous examinerons seulement les dérivés formés par déshydratation.

IX. — Éther glycolique : C^2H^4O (pseudoxyde d'éthylène).

Dérivé du glycol, renfermant le même nombre d'atomes de carbone dans sa molécule. Ce corps est gazeux à la température ordinaire.

Éther glycolique et azote, à volumes égaux (petit excès d'azote).

Vingt-quatre heures :

Gaz initial.	$C^2H^4O = 100^{vol}$	Gaz final.....	$H^2 = 5,5$
	$Az^2 = 115,5$		$C^2H^6 = 0,4$
			$Az^2 = 10,1$
			16,0

Ni CO^2, ni CO, ni C^2H^2.

Az^2 absorbé..... $104^{cc},9$

Rapports des éléments condensés, sensiblement :

$$C^2H^4Az^2O \quad \text{ou} \quad [C^2O(AzH^2)^2]^n,$$

isomère d'un hydrate de cyanamide, mais avec une constitution différente.

L'hydrogène dégagé est très faible, soit $\frac{H}{10}$ environ; tandis que l'azote s'est ajouté en combinaison, à volumes égaux, avec l'éther glycolique.

Le composé formé répondrait au dérivé de l'alcool, mais avec une dose d'azote double pour une molécule génératrice renfermant 2 atomes de carbone : ce qui correspond

au caractère bivalent du glycol générateur, comparé à l'alcool éthylique.

X. — ÉTHER DIMÉTHYLIQUE OU OXYDE DE MÉTHYLE : $(CH^3)^2O$.

Ce corps dérive de deux molécules d'alcool méthylique. Il est gazeux.

(1) *Éther diméthylique et azote*. — Volumes presque égaux (excès d'azote). Vingt-quatre heures :

Gaz initial.....	$C^2H^6O = 100$	Gaz final.....	$H^2 = 86$
»	$Az^2 = 137$	»	$Az^2 = 65,6$
		Ni CO^2, ni CO, ni C^2H^2.	
		Az^2 absorbé	62,3

Rapports des éléments condensés :

$$C^2H^6O - H^{1,72} + Az^{1,25} \quad \text{ou} \quad C^2H^{4,3}O\,Az^{1,25}.$$

Le rapport atomique du carbone à l'azote est fort voisin de celui observé pour le dérivé de l'alcool méthylique; tandis que le rapport du carbone à l'oxygène est moitié plus petit. Mais les rapports ci-dessus s'appliquent sans doute à un mélange. En tous cas, ils sont voisins de ceux que fournit l'alcool éthylique, lequel répond à C^2H^4AzO. Le fait mérite d'autant plus attention que cet alcool est isomère avec l'éther diméthylique.

XI. — ÉTHER DIÉTHYLIQUE (oxyde d'éthyle) : $(C^2H^5)^2O$.

En raison de la grande tension de vapeur de ce corps, on a pu opérer sur son mélange gazeux avec l'azote.

Éther diéthylique et azote (excès d'azote). Vingt-quatre heures :

Gaz initial	$C^4H^{10}O = 100$	Gaz final	$H^2 = 174,2$
»	$Az^2 = 141$	»	$Az^2 = 44,9$
		Az^2 absorbé.....	96,9

Il ne reste ni CO^2, ni CO, ni carbure gazeux.

Le volume de l'azote absorbé est sensiblement égal au

volume de l'éther : c'est-à-dire que le rapport atomique du carbone à l'azote est celui de 4 : 2 ou de 2 : 1; précisément comme on l'a admis pour l'alcool éthylique.

Rapports des éléments condensés :

$$C^4H^{10}O - H^{3,58} + Az^2 = C^4H^{6,4}Az^2O.$$

Avec l'alcool, on a admis plus haut les rapports $C^4H^8Az^2O^2$ ou $C^4H^6Az^2$, H^2O : c'est-à-dire les mêmes, à une molécule d'eau près.

La relation entre l'azote fixé par les éthers diméthylique et diéthylique est celle du simple au double pour une molécule, précisément comme pour les alcools correspondants : ce qui confirme l'existence d'une relation directe entre le composé azoté et la molécule génératrice.

En résumé, sous l'influence de l'effluve :

1° Tous les alcools étudiés fixent de l'azote, en formant des composés condensés de nature amidée et spécialement alcaline (amidines et corps congénères).

Examinons d'abord ce qui concerne les pertes d'hydrogène accomplies simultanément.

2° Cette fixation d'azote est accompagnée, dans le cas des alcools de la série grasse $C^nH^{2n+2}O$, par une perte d'hydrogène, s'élevant à 2 atomes pour les alcools éthylique et propylique; à 1 seul atome pour l'alcool méthylique, qui fait exception.

3° La perte d'hydrogène doit être rapprochée de celle qu'éprouvent les carbures saturés CH^4 et C^2H^6, soit libres, soit en présence de l'azote; lesquels carbures perdent précisément 2 atomes d'hydrogène sous la même influence.

Au contraire, l'alcool allylique, type des alcools $C^nH^{2n}O$, ne perd pour ainsi dire pas d'hydrogène, tandis que ses éléments s'unissent à l'azote : ceci le rapproche de l'acétylène et de l'allylène, au point de vue des réactions de l'effluve.

4° Les phénols fixent l'azote sous l'influence de l'effluve.

Cette fixation a lieu avec des vitesses et des proportions inégales, suivant leur constitution et leur valence.

5° Les phénols ne perdent pas d'hydrogène en proportion notable, pendant le cours de cette fixation ; pas plus que les carbures benzéniques dont ils dérivent.

Ce fait mérite surtout d'être noté pour l'hydroquinon, si facile à séparer de 2 atomes d'hydrogène par une multitude de réactions.

Comparons maintenant entre eux les composés azotés que les alcools forment sous l'influence de l'effluve.

6° Une molécule des alcools de la série grasse fixe 1 atome d'azote pour 2 atomes d'hydrogène éliminés. Il résulte de cette relation, comparée à la conclusion 2°, que 1 atome d'azote est fixé pour 2 molécules d'alcool méthylique; tandis que la même fixation répond à peu près à 1 seule molécule des alcools éthylique et propyliques, lesquels se comportent de la même manière. Mais pour l'alcool allylique, qui ne perd presque pas d'hydrogène, il faut 3 molécules de l'alcool pour fixer 2 atomes d'azote.

7° Ces relations doivent être rapprochées de la fixation de l'azote par les carbures d'hydrogène générateurs des alcools.

Pour le formène et l'alcool méthylique, le rapport entre le nombre d'atomes de carbone et celui de l'azote est le même.

Pour l'éthane (et l'éthylène), ce rapport est, au contraire, à peu près la moitié de celui observé avec l'alcool éthylique.

La même observation s'applique au propylène, comparé aux alcools propyliques : ce qui prouve qu'il ne s'agit pas d'une relation purement individuelle.

Une molécule d'alcool allylique fixe également plus d'azote qu'une molécule d'allyléne; cette fois dans le rapport de 3:5. Ce fait montre que la diversité de réaction par rapport à l'azote, constatée entre l'allylène et les carbures C^nH^{2n+2} et C^nH^{2n}, se retrouve entre les alcools correspondants.

8° Signalons les résultats fournis par la fixation électrique de l'azote sur les corps isomères.

Cette fixation a lieu suivant les mêmes rapports sur les deux alcools propylique normal et isopropylique; précisément comme sur le propylène et le triméthylène.

Au contraire, les trois phénols diatomiques ont présenté, à cet égard, des diversités considérables; lesquelles tiennent peut-être, en partie du moins, à la vitesse inégale de l'absorption de l'azote par des composés solides de cohésion différente.

9° Il existe évidemment une relation entre la perte d'hydrogène éprouvée par les carbures et les alcools saturés sous l'influence de l'effluve, et la fixation de l'azote par ces composés. A première vue, on serait tenté de rapprocher cette perte de celle qui transforme ces alcools en aldéhydes, et par conséquent, de regarder les composés azotés comme des dérivés aldéhydiques proprement dits. Cette opinion, par le fait, trouve quelque appui dans la circonstance qu'une molécule d'allylène, d'acétylène, d'alcool allylique (et des phénols) ne fixe l'azote qu'en dose relativement fort inférieure à celle qui est fixée par les alcools et les carbures éthyléniques. Cependant, on peut objecter que l'alcool allylique, l'allylène, l'acétylène et les phénols, l'hydroquinon en particulier, ne perdent point d'hydrogène en proportion bien sensible sous l'influence de l'effluve. Une telle circonstance tendrait à établir que les composés azotés, formés sous l'influence de l'effluve, ont plutôt une constitution cyclique, c'est-à-dire celle de corps relativement saturés : ce qui les rapproche des séries pyridique et quinoléique, dérivées elles-mêmes, comme on sait, des aldéhydes par condensation moléculaire.

ACTIONS CHIMIQUES EXERCÉES PAR L'EFFLUVE ÉLECTRIQUE. — LES ALDÉHYDES ET L'AZOTE.

PAR M. BERTHELOT.

CINQUIÈME MÉMOIRE.

L'action de l'effluve sur les carbures et sur l'hydrogène étant accompagnée, dans le cas des carbures et des alcools de la série grasse, c'est-à-dire forméniques et éthyléniques, par l'élimination d'une certaine dose d'hydrogène, précisément comme la formation des aldéhydes, il résulte de cette relation que la synthèse des composés azotés, dérivés des carbures et des alcools, est nécessairement connexe de celle des composés azotés qui dérivent des aldéhydes.

De là l'intérêt présenté par l'étude de ce nouveau groupe de réactions. Mes recherches ont porté sur les aldéhydes primaires, éthylique, propylique, et sur l'acétone (aldéhyde isopropylique), type des aldéhydes secondaires; j'ai procédé à la comparaison des aldéhydes primaires, homologues et isomères entre eux, à celle des aldéhydes primaires et secondaires, isomériques, ainsi qu'à celle des aldéhydes avec les alcools isomères. Je rattacherai à ces recherches certains dérivés éthérés, tels que le méthylal diméthylique. Pour les corps précédents, les réactions ont pu être poussées jusqu'à leur limite, en raison de l'état gazeux, ou gazéifiable, des systèmes.

Mais il m'a paru nécessaire de poursuivre l'étude comparative de la fixation de l'azote sur les composés aldéhydiques, jusque sur les corps fixes ou peu volatils. Quoique cette étude n'ait pu être amenée, comme dans les cas précédents, jusqu'à la limite des réactions, en raison de l'état physique des corps expérimentés, elle n'en fournit pas moins des résultats intéressants. A ce point de vue, je

citerai d'abord mes essais sur les dérivés condensés des aldéhydes, tels que l'aldol, le paraldéhyde, l'aldéhyde méthylique en dissolution, et le trioxyméthylène cristallisé; ainsi que sur le furfurol, le camphre (aldéhyde campholique), l'aldéhyde benzylique (essence d'amandes amères), et la benzoïne qui en dérive par condensation, l'aldéhyde cinnamique (essence de cannelle) l'aldéhyde salicylique à fonction complexe; enfin, le quinon, type des aldéhydes phénoliques.

Je rappellerai d'ailleurs que les composés azotés, formés dans ces diverses réactions, de même que les composés azotés dérivés des carbures et des alcools, sont des composés peu ou point volatils, c'est-à-dire des molécules condensées et généralement polyazotées.

Entrons dans les détails.

A. — ALDÉHYDES DE LA SÉRIE GRASSE. — SYSTÈMES GAZEUX.

1. — Aldéhyde éthylique : C^2H^4O.

(1). $C^2H^4O + Az^2$, à volumes gazeux sensiblement égaux

$24^{cc}\,C^2H^4O + 22^{cc},8\,Az^2$; seize heures.

Gaz initial... $C^2H^4O = 100^{vol}$ Gaz final..... $H^2 = 25^{vol},8$

$Az^2 = 59^{vol},6$

Ni CO^2, ni CO, ni CH^4.

Az^2 absorbé $= 35^{vol},4$

Rapports des éléments condensés :

$$C^2H^{3,5}OAz^{0,35}.$$

(2). $C^2H^4O + 1,5\,Az^2$, c'est-à-dire excès d'azote. Dix-sept heures.

Gaz initial... $C^2H^4O = 100^{vol}$ Gaz final..... $H^2 = 22^{vol},6$

Az^2 absorbé $= 41^{vol},8$

Rapports des éléments condensés :

$$C^2H^{3,55}OAz^{0,42}.$$

La dose d'Az condensée est un peu plus forte.

Il y a séparation d'hydrogène aux dépens de la molécule aldéhydique, sous deux formes : en partie à l'état libre, et en partie de façon à constituer, avec l'azote, les éléments de l'ammoniaque, dont dérive le composé amidé qui prend naissance. Les résidus ou radicaux constitutifs de ce composé sont, dès lors, moins hydrogénés que ceux de l'aldéhyde.

Prenons la moyenne des deux résultats précédents :

$$C^2H^{3,52}OAz^{0,39},$$

soit

$$C^{10}H^{18}Az^2O^5.$$

Cette formule peut être regardée comme la somme de celles de deux composés plus simples, dérivés, l'un de 2 molécules d'aldéhyde

$$C^4H^7AzO^2 \quad \text{ou} \quad (C^2H^3.HO)(C^2H.HO)(AzH^2),$$

hydrate de $C^2H.AzH^2$; l'autre de 3 molécules

$$C^6H^{11}AzO^3 \quad \text{ou} \quad (C^2H^2.HO)^3(AzH^2),$$

hydrate de $C^6H^3.AzH^2$.

Le produit n'offre pas de réaction alcaline au tournesol.

Traité par l'acide chlorhydrique, il fournit un sel soluble, très altérable.

(3). C^2H^4O liquide, en excès notable, et azote (pour mémoire). Il s'agit de l'expérience citée à la page 17 du présent Volume, dans laquelle figurent les produits de la décomposition initiale de l'aldéhyde, précédant l'absorption de l'azote, tels que

$$C^2H^4O = CH^4 + CO,$$

réaction pyrogénée susceptible de se développer sous l'influence de la chaleur seule, dans des conditions nettes (1), et divers autres composés inégalement condensés.

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. VI, p. 472; 1875.

Rappelons ici que l'éther glycolique, isomère de l'aldéhyde éthylique, pris sous le même poids, a absorbé 2 atomes d'azote, c'est-à-dire cinq fois autant que cet aldéhyde.

II. — Aldéhyde propylique primaire : C^3H^6O.

On a opéré avec un mélange d'azote et de vapeur d'aldéhyde propylique, c'est-à-dire avec un grand excès d'azote (4^{vol} environ pour 1^{vol} de C^3H^6O).

Gaz initial... $C^3H^6O = 100^{vol}$ Gaz final..... $H^2 = 43^{vol},6$
CO^2 et CO .... 4^{vol} environ
Az^2 absorbé $= 66^{vol},7$

Rapports des éléments condensés :

$$C^3H^{5,13}OAz^{1,33},$$

soit

$C^9H^{16}Az^4O^3$ ou $2[C^3H^2.HO.(AzH^2)]+[C^3H.HO.(AzH^2)^2]$.

Ces composés répondent aux dérivés de l'aldéhyde éthylique, mais avec une dose d'azote fixée presque triple pour une molécule.

Dans une autre expérience, faite avec l'aldéhyde propylique liquide, en présence d'un demi-atome d'azote seulement, tout l'azote a été absorbé : ce qui donne déjà un chiffre supérieur à l'aldéhyde éthylique.

III. — Acétone ou aldéhyde propylique secondaire : C^3H^6O.

On a opéré avec un mélange d'azote et de vapeur d'acétone, c'est-à-dire avec un grand excès d'azote (près de 5^{vol} d'azote pour 1^{vol} C^5H^6O) :

Gaz initial... $C^3H^6O = 100^{vol}$ Gaz final..... $H^2 = 33^{vol},3$
Az^2 absorbé $= 89^{vol}$

Rapports des éléments condensés :

$$C^3H^{5,3}OAz^{1,8},$$

rapports voisins de $(C^3H^6Az^2O)^n$ ou $[C^3H.HO(AzH^2)^2]^n$, avec perte de $\frac{H^2}{3}$, attribuable à quelque composé secondaire.

On observe ici une dose d'azote absorbée encore supérieure, pour une molécule, à celle qu'absorbe, à poids égal, l'aldéhyde propylique primaire, et voisine de celle que doit absorber son isomère, l'éther propylglycolique (pseudoxyde de propylène); si l'on en juge d'après les analogies de l'éther du glycol.

Au contraire, l'alcool allylique, quatrième isomère de fonction différente, représenté aussi par la formule C^3H^6O, absorbe seulement les deux tiers d'un atome d'azote; soit la moitié de ce que prend l'aldéhyde propylique normal, et le tiers environ de ce que prend l'acétone, sous le même poids moléculaire.

Ces relations méritent d'être notées; en tous cas, elles confirment les différences de constitution et de capacité de saturation existant entre ces isomères.

Donnons, comme complément, les résultats obtenus sur un dernier dérivé de la même fonction, susceptible d'être étudié à l'état gazeux comme les précédents : c'est l'éther de l'aldéhyde méthylique.

IV. — MÉTHYLAL DIMÉTHYLIQUE : $C^3H^8O^2 = CH^2O + 2CH^4O - H^2O$.

(1). *Méthylal diméthylique,* sous forme gazeuse, avec excès d'azote. Vingt-quatre heures.

				vol
Gaz initial.	$C^3H^8O^2 = 100$	Gaz final (azote déduit).	$H^2 =$	71,1
	$Az^2 = 300$		$CO^2 =$	4,4
			$CO =$	2,2
		Az^2 absorbé.....		128,9

Rapport des éléments condensés (en négligeant les petites quantités de CO^2 et CO) :

$$C^3H^{6,7}O^2Az^{2,6} \quad \text{ou} \quad C^9H^8Az^8 + 6H^2O.$$

Ces formules brutes se rapportent aussi bien à des dérivés hydroxylés qu'à des hydrates proprement dits.

Observons que les rapports des trois premiers éléments sont voisins de l'unité; précisément comme dans les polyamines hydrogénées et hydroxylées, dérivées du type de $(CHAz)^n$, que j'ai obtenues avec les mélanges d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'azote, soumis à l'action de l'effluve (ce Volume, p. 24 et 25). On peut les représenter par un mélange en proportion inégale de deux composés de l'ordre : soit de l'hexaméthylènetétramine (dérivée de l'aldéhyde méthylique), $C^6H^{12}Az^4$; soit de la glycosine, $C^6H^6Az^4$, et de la glyoxaline, $C^3H^4Az^2$, dérivées du glyoxal. Tel serait, pour préciser, le mélange suivant : $2C^3H^3Az^3 + C^3H^2Az^2$. On pourrait encore admettre certaines amines hydroxylées correspondantes. Dans tous les cas, l'un de ces corps répondrait aux deux molécules de l'alcool méthylique, l'autre à la molécule unique de l'aldéhyde méthylique génératrice.

Les expériences qui suivent sont moins complètes que les précédentes, ayant été exécutées sur des composés dont la tension de vapeur est trop faible pour permettre d'atteindre la limite. Elles n'en conservent pas moins une valeur comparative.

B. — DÉRIVÉS CONDENSÉS DES ALDÉHYDES DE LA SÉRIE GRASSE.

I. *Aldol :* $C^4H^8O^2$. — Ce corps, employé en excès, a absorbé la totalité de l'azote mis en expérience. Les gaz dégagés étaient peu abondants; soit pour 100 d'azote absorbé : $H^2 = 10$; $CO = 2,5$; $CO^2 = 1,2$.

On remarquera que la perte d'hydrogène est faible, et que tout l'oxygène demeure dans la matière condensée.

II. *Paraldéhyde* rectifié à point fixe : $C^6H^{12}O^3 = 0^{gr},7$, c'est-à-dire un excès (dix-huit heures). — Tout l'azote a été absorbé, quoique l'absorption ait été lente.

Pour 100^{vol} d'azote absorbé, on a trouvé :

Gaz dégagés.. $H^2 = 37$; $CH^4 = 11$; $CO = 5$; $CO^2 = 1$.

III. *Trioxyméthylène* cristallisé : $C^3H^6O^3$; en poudre. — Quelques décigrammes. Az^2 absorbé : 4^{cc} seulement. L'absorption se fait mal. Gaz dégagés très peu abondants. Pour 100 d'azote absorbé, on a trouvé :

$$H^2 = 16; \quad CO = 23; \quad CO^2 = 31.$$

IV. *Dissolution de* CH^2O, à 60 pour 100. $= 0^{cc},7$ (dix-huit heures). Az^2 absorbé : $4^{cc},4$ seulement,

Gaz dégagés, pour 100 d'azote absorbé :

$$H^2 = 98; \quad CO = 21; \quad CO^2 = 70.$$

C. — ALDÉHYDES APPARTENANT A DES SÉRIES MOINS HYDROGÉNÉES ET CYCLIQUES.

I. *Camphre* (*aldéhyde campholique*) : $C^{10}H^{16}O$; cristallisé; quelques décigrammes : $13^{cc},1$ Az. Dix-sept heures. — Absorption à peu près totale, effectuée assez rapidement. Formation d'un composé alcalin. Aucun gaz dégagé en proportion sensible : ce qui est remarquable par comparaison avec les aldéhydes de la série grasse.

II. *Aldéhyde benzylique* (essence d'amandes amères) : C^7H^6O, liquide; $0^{gr},6$ environ. — Absorption assez lente de $11^{cc},1$ d'azote. Traces d'hydrogène dégagé (sans CO ni CO^2), représentant seulement 4 pour 100 du volume de l'azote absorbé. Le produit, chauffé avec de la chaux sodée, a dégagé une vapeur alcaline, exempte d'aniline.

III. *Benzoïne* (aldéhyde benzylique condensé) : $C^{14}H^{12}O^2$ cristallisé. — Absorption de l'azote très faible ($2^{cc},3$). Aucun gaz dégagé.

IV. *Aldéhyde cinnamique* pur : C^9H^8O liquide; $0^{gr},3$ environ. — Azote absorbé faible ($2^{cc},5$). Gaz dégagés : $CO^2 = 0^{cc},5$; $CO = 0^{cc},1$; $H^2 = 0,1$.

V. *Aldéhyde salicylique*, $C^7H^6O^2$ liquide : $0^{gr},65$.

— Azote absorbé faible ($2^{cc},8$). Gaz dégagés : $CO = 1^{cc}$; ni CO^2, ni H sensible.

VI. *Furfurol* : $C^5H^4O^2$ pur, liquide; $0^{gr},8$. — L'absorption de l'azote se fait bien au début, puis elle se ralentit. Après vingt-quatre heures, elle s'élevait à $10^{cc},7$ seulement.

Gaz dégagés : $CO = 0^{cc},6$; ni CO^2, ni H^2, ni carbures.

VII. *Quinon* : $C^6H^4O^2$ cristallisé. — Quelques décigrammes. Vingt-quatre heures. $8^{cc},8$ Az absorbé. Gaz dégagés très faibles : $H^2 = 0^{cc},5$; $CO = 0^{cc},1$.

En somme, ces divers aldéhydes ou congénères, appartenant aux séries cycliques, se distinguent des aldéhydes de la série grasse, parce qu'ils ne dégagent que peu ou point d'hydrogène. L'absorption de l'azote est notable avec l'aldéhyde campholique, le furfurol et le quinon. Ce sont là, d'ailleurs, des indications préliminaires.

VIII. Glucose et dérivés.

(1). Le *glucose*, alcool-aldéhyde, $C^6H^{12}O^6.H^2O$, a été placé, à l'état pulvérulent, dans un tube à effluve, avec de l'azote. L'absorption est lente et pénible: sans doute à cause de l'absence de tension gazeuse de ce composé. Cependant, quelques décigrammes ont absorbé $3^{cc},4$ d'azote, soit $0^{gr},004$ environ; en dégageant :

$$H^2 = 1^{cc},7; \qquad CO = 0^{cc}.5; \qquad CO^2 = 0^{cc},9.$$

(2). *Cellulose* (papier Berzélius). — On a enroulé, sur le tube intérieur de l'éprouvette à effluve, une bande pesant $0^{gr},3563$, que l'on a légèrement humectée (huit heures). D'après le dosage de l'azote sur le produit, ce papier avait fixé $0^{gr},0068$ d'azote.

La fixation est lente et pénible. Si l'intervalle gazeux entre les diélectriques est plus notable, elle tombe à des chiffres excessivement faibles. Elle est accompagnée d'ailleurs par un commencement de décomposition de la matière. En effet, dans une expérience où le volume

d'azote absorbé a été trouvé de $1^{cc},4$, il s'est dégagé :

$$H^2 = 1^{cc},4 ; \quad CO = 0^{cc},2 ; \quad CO^2 = 1^{cc},4.$$

(3). *Matière humique.* — Obtenue par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur le sucre. L'azote fixé n'a pas dépassé quelques dix-millièmes.

(4). *Même matière,* oxydée et devenue jaune sous l'influence de la lumière et de l'air, prolongée pendant plusieurs années : $0^{gr},6$ de matière, vingt-quatre heures. Azote absorbé : $1^{cc},0$. Le dosage direct effectué sur le produit (par la chaux sodée) a fourni 2 millièmes : ce qui concorde.

Il résulte de ces expériences que la fixation de l'azote sur les hydrates de carbone et leurs dérivés condensés ne dépasserait pas certaines valeurs. Je rappellerai ici mes anciens essais (*Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 385-395), où des fixations du même ordre de grandeur sur les hydrates de carbone ont été réalisées : soit sous l'influence de fortes tensions électriques; soit sous l'influence de l'électricité atmosphérique normale; soit enfin sous l'influence de faibles tensions électriques (quelques volts), prolongées pendant sept mois.

En résumé, sous l'influence de l'effluve électrique :

1° Tous les aldéhydes étudiés ont fixé de l'azote, en formant des composés condensés, amides ou amines, de l'ordre des dérivés ammoniacaux des aldéhydes, et spécialement des glycosines, glyoxalines et polyamines peu hydrogénées.

Cette fixation a lieu pareillement pour les aldéhydes primaires, pour les aldéhydes secondaires ou acétones, pour le quinon, aldéhyde dérivé des phénols, pour le camphre et pour le furfurol, aldéhydes d'un caractère spécial.

Elle porte généralement sur une forte dose d'azote, à l'exception peut-être des aldéhydes cinnamique et salicy-

lique, dont la réaction est plus lente et, en apparence du moins, plus faible.

Les éthers aldéhydiques (méthylal diméthylique) fixent pareillement l'azote, sans doute par les résidus de leurs deux composants à la fois.

Les polymères aldéhydiques, de fonctions diverses, fixent également l'azote : lentement et faiblement à la vérité, pour les polymères proprement dits, tels que le paraldéhyde et le trioxyméthylène; d'une façon plus rapide et plus efficace pour l'aldol; mais non pour la benzoïne, dont la constitution est pareille. Avec le glucose et ses dérivés cellulosiques, la fixation d'azote est également faible, en raison de la condensation de la molécule.

2° La fixation de l'azote sur les aldéhydes ne provoque que des pertes d'hydrogène bien moins marquées qu'avec les carbures et les alcools correspondants. Par exemple, avec les aldéhydes éthyliques : un demi-atome environ; avec l'aldéhyde propylique primaire et secondaire : moins d'un atome; fort peu avec les polymères (aldol, paraldéhyde, etc.). Les aldéhydes des séries benzénique et campholique ne dégagent pas d'hydrogène, ou des traces seulement. Avec les éthers aldéhydiques, la dose d'hydrogène dégagé s'accroît, sans doute en raison de l'existence des résidus alcooliques dans la molécule.

Cette tendance à l'élimination de l'hydrogène dans les aldéhydes, moins prononcée que dans les carbures et les alcools, s'explique si l'on observe que ces principes dérivent déjà des alcools par perte d'hydrogène, et qu'ils se rapprochent par là des carbures acétyléniques, C^nH^{2n-2}, et des carbures benzéniques, lesquels n'éliminent pas d'hydrogène en proportion sensible, sous l'influence de l'effluve. La relation à cet égard est d'autant plus directe que la déshydratation des aldéhydes de la série grasse engendre précisément les carbures C^nH^{2n-2}; l'acétone produisant l'allylène, par exemple.

Si j'insiste sur ces relations, c'est parce qu'elles carac-

térisent la fixation électrique de l'azote sur les diverses fonctions organiques.

3° Les relations qui existent entre les composés isomères, au point de vue de la fixation électrique de l'azote, ont été signalées à mesure. Les aldéhydes fournissent, à cet égard, des termes de comparaison intéressants, tant pour les composés de même fonction que pour les composés de fonction différente.

Pour la même fonction, on peut citer les deux aldéhydes propyliques, primaire et secondaire. Ils fixent des doses d'azote voisines, un peu plus fortes cependant pour l'aldéhyde secondaire : mais cette différence peut tenir à quelque formation secondaire.

Quant à l'influence de la polymérisation, elle ne peut être spécifiée au point de vue actuel, les limites n'ayant pas été atteintes. Cependant la tendance à fixer l'azote est certainement amoindrie.

La comparaison entre les aldéhydes et les composés isomères de fonction différente peut être précisée davantage.

Aldéhydes isomères avec les alcools. — Soient, par exemple, les aldéhydes propyliques et l'alcool allylique. La fixation de l'azote sur les aldéhydes est plus que double de celle qui a lieu sur l'alcool isomère : l'aptitude des aldéhydes à former une molécule saturée, par fixation d'hydrogène ou autrement, est ici manifeste.

Aldéhydes isomères avec les éthers des alcools diatomiques. — Tel est le cas de l'aldéhyde éthylique et de l'éther glycolique. Ici, au contraire, il y a prépondérance pour l'éther. Une molécule de ce corps fixe 2 atomes d'azote, tandis que l'aldéhyde n'en fixe qu'un tiers d'atome. Cette aptitude est liée à la tendance bien connue de l'éther glycolique à fixer presque immédiatement une molécule, soit d'eau, soit d'acide, etc.

Aldéhydes isomères avec des acides. — On pourrait citer l'aldéhyde salicylique, isomère avec l'acide ben-

zoïque, $C^7H^6O^2$. En fait, ce dernier paraît fixer l'azote plus vite. Mais l'expérience est incomplète, les limites n'ayant pas été atteintes.

4° Examinons maintenant les rapports spéciaux entre l'azote fixé et la formule des aldéhydes fixateurs.

Une molécule d'aldéhyde éthylique fixe un peu moins d'un atome d'azote; tandis qu'une molécule d'aldéhyde propylique primaire et une molécule d'aldéhyde propylique secondaire en fixent trois fois autant.

Cette moindre aptitude fixatrice d'azote, observée dans l'aldéhyde éthylique, comparée à son homologue supérieur, doit être rapprochée de l'inégalité analogue constatée entre le formène et les carbures éthyléniques ou propyliques, aussi bien qu'entre l'alcool méthylique et les alcools homologues supérieurs. Elle tendrait à établir que l'aldéhyde éthylique se comporte à cet égard comme un dérivé forménique, peut-être parce qu'il se dédouble d'abord, au moins en partie, en formène et oxyde de carbone, avant d'absorber l'azote, ainsi que je l'ai montré précédemment (ce Volume, p. 17 et 87).

Avec le dérivé alcoolique du méthylal, la fixation de l'azote tend, au contraire, à avoir lieu à atomes égaux par rapport au carbone, c'est-à-dire à dose plus forte que pour la somme des composants isolés, et à la façon de l'éther glycolique.

On voit par là combien les problèmes relatifs aux actions électriques de l'effluve se multiplient, à mesure que l'on aborde des composés susceptibles de transformations plus délicates et plus nombreuses.

Une autre remarque très importante ressort de la comparaison des aldéhydes avec leurs polymères et dérivés condensés : c'est que, dans cet ordre de composés, la dose d'azote fixée sur une molécule diminue à mesure que cette molécule est plus condensée. C'est à cause de cette règle que les hydrates de carbone fixent sous un même poids des proportions d'azote si faibles et qui diminuent encore dans

leurs dérivés humiques. Il en est de même, en général, des composés à molécule très élevée. Aussi pour opérer les fixations électriques d'azote, doit-on s'adresser de préférence aux corps qui dérivent des séries les plus simples.

ACTIONS CHIMIQUES DE L'EFFLUVE. ACIDES ORGANIQUES ET AZOTE.

PAR M. BERTHELOT.

SIXIÈME MÉMOIRE.

Les réactions de l'effluve électrique sur les acides organiques méritent une attention particulière : d'abord en raison de la présence de l'oxygène en dose considérable, dans la constitution des acides, et de la tendance de cet élément à être éliminé sous forme d'acide carbonique, d'oxyde de carbone; et plus spécialement en raison de la fonction de ces principes, qui tend à déterminer, aux dépens de l'azote libre, la formation des composés dérivés de l'ammoniaque et sels amides.

Il est facile de constater ces formations par le procédé suivant : après réaction, on traite le contenu des éprouvettes par une petite quantité d'eau froide, on filtre la liqueur et l'on verse le produit dans un vase à fond plat; on prend quelques grains de chaux sodée, constatée exempte de toute trace d'azote par des dosages rigoureux; on les projette dans la liqueur, en évitant toute élévation sensible de température. Cela fait, on place sur le vase une petite plaque de verre ou de bois, au centre de laquelle on a fixé et tenu suspendue une petite bande de papier de tournesol rouge, préalablement humectée. Pour peu que la liqueur contienne des sels ammoniacaux, la bande

bleuit en quelques minutes. Si la liqueur est riche en ammoniaque, il est facile d'en sentir l'odeur. Avec certains composés amidés, il faut quelques heures; tandis que les amides plus stables et les alcalamides ne développent ni odeur ni réaction sur le tournesol. Mais, en évaporant une portion de la liqueur initiale à sec, avec précaution, puis en calcinant le résidu tantôt seul, tantôt avec addition de chaux sodée, on développe par décomposition des alcalis pyrogénés et de l'ammoniaque. La même calcination doit être essayée sur les matières insolubles dans l'eau, susceptibles de demeurer fixées à la surface des tubes et éprouvettes soumis à l'action de l'effluve, et les produits pyrogénés doivent être soumis à divers essais, appropriés à la nature des alcalis pyrogénés que l'on se propose de rechercher. Ces essais sont délicats, en raison de la petite quantité de matière sur laquelle on opère.

Voici quels sont les acides sur lesquels j'ai expérimenté :

1° *Acides volatils,* tels que les acides formique, acétique, propionique, pesés dans de petites ampoules et mis en présence de l'azote. Ce sont les seuls systèmes dont les réactions sur l'azote aient pu être poussées jusqu'à leur limite.

2° J'ai également examiné la limite de réaction de l'azote sur quelques éthers volatils, dérivés des acides précédents : éthers méthylformique, éthylformique, méthylacétique.

Les résultats ainsi obtenus ne portant que sur un nombre trop limité d'acides, j'ai dû examiner la fixation de l'azote sur les principales classes d'acides organiques, à la vérité d'une façon essentiellement qualitative, l'état physique de ces acides, pour la plupart cristallisés, ne permettant pas d'atteindre les limites.

A. — ACIDES MONOBASIQUES.

I. — Acide acétique : $C^2H^4O^2$.

(1). $C^2H^4O^2$ pur $= 0^{gr},0466$; $Az^2 = 20^{cc},15$.
Vingt-quatre heures.

Gaz final (mêmes h et t, d'où le poids est facile à déduire). $CO^2 = 2^{cc},9$; $CO = 1,2$; $H = 1,0$; Az absorbé $= 12^{cc},35$.

Le produit condensé, traité par l'eau, fournit une dissolution effervescente à froid et contenant une dose notable d'azotite d'ammoniaque.

Rapport des éléments condensés :

$$C^2H^4O^2 + Az^{1,4} - \frac{H}{12} - \frac{CO^2}{12} - \frac{CO}{20}.$$

(2). $C^2H^4O^2 = 0^{gr},0549$; $Az = 14^{cc},1$.

Gaz final... $CO^2 = 2^{cc},3$; $CO = 1,2$; $H^2 = 0,2$.

Rapport des éléments condensés :

$$C^2H^4O^2 + Az^{1,3} - \frac{H}{30} - \frac{CO^2}{12} - \frac{CO}{24}.$$

La moyenne de ces deux déterminations répondrait sensiblement à

$$n[C^2O(AzH^2)]^2 + 2n\left(\tfrac{1}{6}AzO^2.AzH^4 + \tfrac{2}{3}H^2O\right).$$

Le rapport atomique entre le carbone et l'azote (en mettant à part l'azotite d'ammoniaque) est sensiblement le même que pour l'alcool éthylique, générateur de l'acide acétique. Ce rapport répondrait à un dérivé amidé ou aminé, formé par substitution dans une molécule $(C^2HO)^2$. C'est-à-dire que le dérivé serait engendré par déshydratation, au moyen de l'ammoniaque et d'un générateur oxygéné $(C^4H^2O^4)^n$, congénère du glyoxal. Il se rattacherait en outre à l'hydrate du sous-oxyde de carbone C^4O^3,

formé sous l'influence de l'effluve au moyen de l'oxyde de carbone. Tous ces composés, de même origine, se trouvent ainsi mis en relation.

II. — Acide propionique : $C^3H^6O^2$.

$C^3H^6O^2$ pur $= 0^{gr},0545$. $Az = 19^{cc},8$.

Gaz final.. $CO^2 = 0,4$; $CO = 0,3$; $H^2 = 2,0$.

Réduit aux mêmes h et t.

Az^2 absorbé..... ..... $14^{cc},6$

calculé en poids d'après h et t.

Rapport des éléments :

$$C^3H^6O^2 + Az^{1,7} - \frac{H}{5}.$$

Le produit est sensiblement neutre. Traité par l'eau, il fournit une liqueur effervescente, renfermant de l'azotite d'ammoniaque. Il répondrait à la formule

$$n[C^3H^2O(AzH^2)]^2 + 2n(\tfrac{1}{2}AzO^2.AzH^4 + \tfrac{1}{3}H^2O),$$

c'est-à-dire à un composé amidé, homologue du dérivé acétique.

Le rapport atomique du carbone et de l'azote (indépendamment de l'azotite d'ammoniaque) est le même que pour les dérivés des deux alcools propyliques. Il répondrait à un dérivé amidé par substitution d'une molécule $(C^3H^3O)^2$, homologue de $(C^2HO)^2$, qui engendre le dérivé acétique. Ce corps lui-même serait engendré par déshydratation au moyen de l'ammoniaque et d'un générateur oxygéné ($C^6H^6O^4$), homologue du précédent ($C^4H^2O^4$). Toutes ces relations sont régulières.

III. — Acide formique : CH^2O^2.

(1). CH^2O^2 pur $= 0^{gr},0451$; $Az = 18^{cc},5$.

Vingt-quatre heures.

Gaz final (mêmes h et t)... $CO^2 = 9^{cc},4$; $CO = 3^{cc},2$; $H^2 = 1^{cc},1$

Az^2 absorbé..... $1^{cc},75$

Rapports des éléments condensés :

$$C^{0,46}H^{1,90}O^{1,04}Az^{0,16}.$$

Soit $CH^{4,1}O^{2,35}Az^{0,35}$ ou $CO^{0,3}Az^{0,35} + 2,05\,H^2O$, c'est-à-dire

$$C^6H^4O^4(AzH^2)^2 + 2H^2O.$$

Ce produit est bien plus pauvre en azote que les dérivés acétique et propionique, sans doute à cause de peu de stabilité de la molécule formique. En outre, il est remarquable que les réactions ne soient pas ici les mêmes que celles du système équivalent : $CO^2 + H^2 + Az^2$. Ceci indique que la réaction électrique a porté, tout d'abord, sur la molécule formique elle-même. C'est ce que confirme l'expérience suivante, arrêtée après quelque temps :

(2). $CH^2O^2 = 0^{gr},65$; $Az = 11^{cc},5$.

Gaz dégagés....	$CO^2 = 4^{cc},9$; $CO = 10^{cc},3$; $H^2 = 5^{cc},1$
Az absorbé.....	nul

Ainsi, l'absorption de l'azote s'accomplit plus lentement que la décomposition propre de l'acide formique. Aux débuts, deux réactions simples se développent simultanément, je veux dire :

1° La décomposition propre de l'acide formique en oxyde de carbone et eau

$$CH^2O^2 = CO + H^2O;$$

décomposition prédominante à ce moment, et qui est également le premier terme de la décomposition pyrogénée de l'acide formique, opérée à la température la plus basse possible, d'après mes anciennes expériences;

2° La décomposition de l'acide formique en acide carbonique et hydrogène

$$CH^2O^2 = CO^2 + H^2,$$

décomposition que la chaleur produit à une température plus haute (1).

(1) Cf. *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 58.

Puis, l'action de l'effluve se poursuivant, l'hydrogène demeure fixé sur les corps condensés consécutivement engendrés; de préférence à l'oxygène, dont la moitié environ se trouve dégagée à la fin, sous forme gazeuse, unie à la moitié du carbone de l'acide formique initial; tandis que presque tout l'hydrogène reste dans le produit fixe, en grande partie, sans doute, à l'état d'eau. En raison de cette fixation, l'hydrogène des produits condensés a perdu la faculté d'exercer des actions ultérieures sur les gaz : ce qui explique pourquoi les produits finaux ne sont pas ici les mêmes que dans le cas où l'on fait agir l'effluve sur un mélange équivalent d'acide carbonique et d'hydrogène. Ces différences tiennent à la vitesse inégale des réactions et à l'hétérogénéité des systèmes.

Sans entrer plus avant dans cette discussion, nous nous bornerons à observer que, dans la série des acides $C^nH^{2n}O^2$, comme dans beaucoup d'autres, le premier terme se comporte d'une façon différente du suivant.

Voici maintenant des expériences faites sur les éthers des acides précédents.

IV. — Éther méthylformique : $C^2H^4O^2$ ou $CH^3.CHO^2$.

1 volume d'éther méthylformique gazeux et 2 volumes d'azote. Vingt-quatre heures :

Gaz initial...	$C^2H^4O^2 = 100$	Gaz final.....	$H^2 = 1,5$
	$Az^2 = 196$	(Azote déduit)..	$CO^2 = 18,5$
			$CO = 10,8$
			Az^2 absorbé $= 152$

Les deux tiers du carbone de l'acide formique combiné sont ici dégagés sous forme d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, le surplus ayant été réduit par l'hydrogène : phénomène analogue à ceux que présente l'acide formique libre. Cela tend à ramener la dernière réaction à celle de l'hydrogène sur les oxydes de carbone.

L'absorption de l'azote se décompose ainsi en plusieurs actions distinctes : l'une relative à la combinaison de cet

élément avec le résidu méthylique, l'autre à sa combinaison partielle avec les résidus formiques. Le résidu total répond, on le voit, à l'absorption de 3 atomes d'azote par une molécule d'éther, dans les conditions de l'expérience.

En tout cas, ces résultats diffèrent extrêmement de ceux observés avec l'acide acétique isomère.

V. — ÉTHER MÉTHYLACÉTIQUE : $C^3H^6O^2$ ou $CH^3.C^2H^3O^2$.

1 volume d'éther gazeux + 4,5 volumes d'azote. Vingt-quatre heures.

100 volumes d'éther gazeux ont fourni :

H^2	48,8
CO	16,3
CO^2	9,3
Az^2 absorbé	72,1

Rapports des éléments condensés :

$$C^{2,75}H^5O^{1,83}Az^{1,44} \quad \text{ou} \quad C^3H^{5,4}O^2Az^{1,56}.$$

Pour 1 atome d'hydrogène éliminé, il y a $\frac{1}{4}$ d'atome de carbone et $\frac{1}{5}$ d'atome d'oxygène séparés : relations voisines de $\frac{1}{4}CH^4O$ détruit pour son propre compte.

La fixation d'azote se retrouve ici, avec la proportion considérable observée pour l'acide acétique et pour l'alcool méthylique. Mais il paraît superflu de discuter de plus près cette réaction, où doivent concourir deux ordres de dérivés, répondant : les uns à l'alcool, qui absorbe seul $\frac{1}{2}$ atome d'azote; les autres à l'acide générateur, qui absorbe 1 atome d'azote pour son propre compte.

Il est remarquable que les rapports des éléments condensés soient presque les mêmes que pour l'acide propionique ($C^3H^{5,8}O^2Az^{1,7}$), isomère avec l'éther méthylacétique. Toutefois c'est là une coïncidence accidentelle, car l'acide propionique ne perd que des traces de gaz par l'action de l'effluve, tandis que l'éther isomère dégage des volumes considérables d'hydrogène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone : il y a identité approchée entre la composition des gaz dégagés et celle du résidu.

La dose d'azote absorbé est également considérable, mais tout autrement distribuée; attendu qu'elle se porte sur les résidus méthylique et acétique, dans le cas de l'éther méthylacétique; tandis que, dans le cas de l'acide propionique, elle s'unit à la fois aux éléments de cet acide et à ceux de l'eau qui en dérive.

Arrivons aux acides peu ou point volatils, presque tous solides, sur lesquels j'ai étudié l'absorption de l'azote. J'exposerai brièvement les résultats obtenus.

B. — ACIDES MONOBASIQUES A FONCTION SIMPLE.

I. *Acide crotonique :* $C^4H^6O^2$ cristallisé. Quelques décigrammes. Vingt-quatre heures. $Az = 15^{cc},2$.

Tout l'azote a été absorbé. Il s'est dégagé seulement $H^2 = 0^{cc},4$; $CO = 0^{cc},1$.

Réaction analogue qualitativement à celle des acides acétique et propionique.

II. *Acide benzoïque :* $C^7H^6O^2$ cristallisé. Quelques décigrammes. Vingt-quatre heures. $Az = 13^{cc},7$.

$4^{cc},6$ Az, soit $0^{gr},06$ environ, ont été absorbés. Aucun gaz dégagé.

C. — ACIDES BIBASIQUES A FONCTION SIMPLE.

III. *Acide succinique :* $C^4H^6O^4$ cristallisé. Quelques décigrammes. $Az = 15^{cc}$. Vingt-quatre heures.

$10^{cc},6$ azote absorbé; soit $0^{gr},013$ environ.

Gaz dégagé, $H^2 = 8^{cc},8$; ni CO^2, ni CO.

Cet acide offre quelque tendance à perdre de l'hydrogène.

IV. *Acide maléique :* $C^4H^4O^4$ cristallisé, dur et compact. — $Az = 12^{cc},9$. Vingt-quatre heures.

$$Az \text{ absorbé} = 3^{cc},9.$$

Gaz dégagés : $H^2 = 0,5$; $CO^2 = 1,0$; $CO = 7,3$.

V. *Acide fumarique :* $C^4H^4O^4$. Az = 10^{cc}. Vingt-quatre heures. — Absorption d'azote *nulle*. $H^2 = 0,7$; ni CO^2 ni CO.

Les deux acides isomères $C^4H^4O^4$ offrent, à l'égard de l'effluve, une différence marquée, l'acide fumarique étant à peu près inaltérable dans les conditions de ces essais.

L'inactivité de l'acide fumarique semble liée à sa constitution physique, c'est-à-dire à sa cohésion toute spéciale, qui paraît résulter d'une véritable condensation polymérique. A ce titre, il ne doit guère absorber d'azote. On sait qu'il est le type de toute une série d'acides dits *fumaroïdes*.

Au contraire, l'acide maléique absorbe l'azote, lentement à la vérité; mais il fournit une dose notable d'oxyde de carbone; ceci le rapproche de l'acide formique. Ni l'un ni l'autre ne dégagent d'hydrogène notable.

VI. *Acide phtalique* (ortho) : $C^8H^6O^4$. Az = 10^{cc}. Vingt-quatre heures.

Gaz dégagés : $H^2 = 0^{cc},3$; $CO = 0^{cc},3$; $CO^2 = 0^{cc},2$.

Pas d'azote absorbé; dégagement de gaz presque insensible.

VII. *Acide camphorique :* $C^{10}H^{16}O^4$. $Az^2 = 18^{cc},35$.

Vingt-quatre heures.

Pas de gaz dégagé.

Azote absorbé = 6^{cc},85.

Ce résultat négatif accuse la différence de constitution de l'acide camphorique avec celle de l'acide de la série benzénique qui précède.

D. — ACIDES ALCOOLS.

VIII. *Acide glycollique cristallisé* : $C^2H^4O^3$. Quelques décigrammes. $Az^2 = 16^{cc},75$. Vingt-quatre heures.

Gaz dégagés : $H^2 = 0^{cc},7$; $CO^2 = 6^{cc},8$; $CO = 3^{cc},3$.

Azote absorbé = 5^{cc},25.

La fraction décomposée répond à $2CO^2 + CO + \frac{H^2}{5}$; d'où il résulte que le composé produit est plus riche en hydrogène que l'acide glycolique, ce dernier n'ayant pour ainsi dire pas perdu cet élément.

Pour CO^2 dégagé, il s'est fixé $\frac{3}{4}$ Az^2.

IX. *Acide lactique liquide :* $C^3H^6O^3$.

$Az^2 = 20^{cc}O$.

Gaz dégagés.....	$H^2 = 2,3$	$CO = 1,2$	$CO^2 = 2,1$
Az^2 fixé.....	$8^{cc},6$ soit	$0^{gr},011$ environ	

L'acide lactique n'a perdu que de petites quantités d'hydrogène, comme l'acide glycollique. L'azote fixé est notable; d'autant que la limite n'était pas atteinte.

X. *Acide malique* (bibasique; alcool) : $C^4H^6O^5$ (un peu humide). $Az = 16^{cc},6$.

Gaz dégagés..	$H^2 = 1,5$	$CO = 0,4$	
Az^2 fixé.....	$7^{cc},5$ ou	$0^{gr},009$ environ	

La fixation d'azote a été comparable à celle de l'acide succinique. Les gaz dégagés, insignifiants.

XI. *Acide tartrique* (bibasique; dialcool) : $C^4H^6O^6$; pulvérisé. $Az = 18^{cc},7$.

Gaz dégagés.....	$H^2 = 6,3$	$CO = 0,4$	$CO^2 = 1,6$
Az^2 absorbé.....	$5^{cc},4$		

Observations analogues, sauf un peu plus d'hydrogène dégagé.

XII. *Acides oxybenzoïques :* $C^7H^6O^3$.

Ortho (salicylique).	Para.		
Gaz dégagé..... nul	$H^2 = 2^{cc},5$	$CO = 0^{cc},3$	$CO^2 = 2^{cc},2$
Az^2 absorbé ..... $2^{cc},9$	Az^2 absorbé $= 2^{cc},5$		

Méta.

Gaz dégagé	$H^2 = 0^{cc},2$. Pas de CO
Az^2 absorbé.....	$= 0^{cc},5$

Les gaz dégagés sont insignifiants; l'azote absorbé faible, surtout avec l'acide méta.

E. — ACIDES A FONCTION COMPLEXE.

XIII. *Acide pyruvique :* $C^3H^4O^3$ sirupeux.

$Az = 12^{cc},2.$

Gaz dégagés.....	$H^2 = 2^{cc},0$; $CO^2 = 1^{cc},9$; $CO = 10^{cc},8$
Az^2 absorbé.....	$7^{cc},9$; soit $0^{gr},010$ environ

Cette absorption est notable.

On doit remarquer le dégagement notable d'oxyde de carbone, lequel rapproche l'acide pyruvique : d'une part, de l'acide formique; d'autre part, de l'acide maléique et de l'acétone.

XIV. *Acide lévulique :* $C^5H^8O^3$ cristallisé.

$Az = 20^{cc},1.$

Gaz dégagés.....	$H = 0^{cc},4$; $CO = 1^{cc},7$; $CO^2 = 1^{cc},35$
Az^2 absorbé.....	$16^{cc},5$

Cet acide absorbe assez énergiquement l'azote, à la façon de l'acide propionique. Les gaz dégagés sont insignifiants.

XV. *Acide déhydracétique :* $C^8H^8O^4$ cristallisé.

$Az^2 = 19^{cc},8.$

Gaz dégagés..	$CO = 0^{cc},2$; ni CO^2 ni H^2
Az^2 absorbé...	$5^{cc},6$

XVI. *Acide (ou éther) éthylacétoacétique* liquide :

$$C^6H^{10}O^3 = C^4H^5(C^4H^5O^2),$$

$Az = 14^{cc},9$. Vingt-quatre heures.

Il se dégage au début des gaz, qui se résorbent ensuite.

Gaz dégagé à la fin.....	$H^2 = 2^{cc},3$
Az^2 absorbé.....	$9^{cc},6$

L'absorption de l'azote est notable.

J'ajouterai ici les résultats de quelques essais exécutés

sur un mélange d'éthers à formule élevée, dérivés de la glycérine et des acides gras (je veux dire sur l'huile d'olive), que j'ai soumis à l'action de l'effluve, en présence de l'azote. L'expérience est intéressante, en raison de l'existence des corps gras chez les êtres vivants.

Huile d'olive. — $1^{gr},0$ environ et azote. Vingt-quatre heures. Gaz dégagés :

	cc
CO^2	0,1
H^2	1,1
Az fixé (par différence)	0,4; soit $0^{gr},0005$

D'après un dosage direct, sur l'huile recueillie au moyen de l'éther : Az fixé $= 0^{gr},0006$.

Sur le tube intérieur de l'éprouvette à effluves, il s'est formé une matière blanche, gélatineuse, insoluble dans l'éther et dans l'alcool. Son poids s'élevait à $0^{gr},025$ environ. Elle contenait une proportion d'azote sensible; mais le poids de la matière condensée était trop faible pour permettre un dosage. La formation de ce produit singulier de polymérisation électrique mérite d'être notée.

On remarquera que la molécule de trioléine (mêlée de tripalmitine, etc.), contenue dans l'huile d'olive, ne fixe l'azote qu'en dose extrêmement faible. Ceci s'accorde avec les observations précédentes, d'après lesquelles le poids de l'azote fixé, en centièmes, est en raison inverse de la grandeur de la molécule du corps sur lequel l'azote est condensé.

En résumé :

1° Les acides organiques en général fixent de l'azote, de même que les alcools, les aldéhydes et les carbures d'hydrogène.

2° Dans le cas des acides, cette fixation s'effectue avec des pertes d'hydrogène nulles, ou relativement très petites; la présence de l'oxygène tendant à maintenir ces éléments fixés soit dans la molécule, soit à l'état d'eau. Cette tendance était déjà plus manifeste dans les aldéhydes

que dans les alcools. Elle devient caractéristique pour les acides.

Au point de vue de la séparation de l'hydrogène libre, les acides organiques pourraient donc être envisagés, pour la plupart, comme représentés par l'addition des éléments de l'eau, tant avec des carbures pauvres en hydrogène qu'avec le carbone lui-même

$$C^n H^{2n} O^2 = C^n H^{2n-4} + 2 H^2 O.$$

Cette représentation n'exprime en aucune façon une constitution proprement dite, mais simplement des limites d'équilibre entre les systèmes d'éléments soumis aux réactions de l'effluve.

3° Une molécule d'acide a fixé un atome et demi environ d'azote, dans le cas des acides acétique et propionique; la limite relative aux acides à molécules plus élevées n'ayant pas été déterminée.

Mais cette fixation s'est trouvée partagée en deux réactions distinctes, un seul atome d'azote paraissant fixé réellement sur le composé carboné, tandis que le surplus est uni à l'eau formée simultanément, pour constituer de l'azotite d'ammoniaque.

L'acide formique, premier terme de la série des acides organiques, se comporte différemment; attendu que ce composé peu stable éprouve d'abord, sous l'influence de l'effluve, une décomposition propre, la fixation de l'azote ayant lieu plus lentement et comme par une action secondaire.

Les divers acides monobasiques et bibasiques, à fonction simple et à fonction complexe, fixent également l'azote; mais avec des vitesses inégales, dépendant à la fois de leur constitution et de leur état physique. L'acide fumarique seul n'a donné lieu à aucune absorption sensible, dans l'espace du temps consacré à l'expérience.

4° En général l'oxygène demeure en totalité, ou sensiblement, fixé dans les composés solides ou liquides (parfois

à l'état d'eau); c'est-à-dire qu'il ne se produit que des quantités nulles, ou presque nulles, d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. Cependant les acides formique, maléique et pyruvique font exception, en dégageant des doses notables d'oxyde de carbone; de même l'acide glycollique dégage de l'acide carbonique. Ces produits répondent à des constitutions spéciales, faciles d'ailleurs à définir pour le cas de l'acide formique.

5° Les éthers formiques contrastent avec l'acide formique, par l'absorption d'une dose plus considérable d'azote; ils dégagent également de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. Ces résultats s'expliquent par l'existence de deux ordres de réactions simultanées, portant sur les deux générateurs de ces éthers.

De même l'éther méthylacétique, dont il convient de rapprocher les réactions des transformations propres de l'alcool et de l'acide générateur.

6° Soit maintenant la comparaison des corps isomères. On remarquera la grande différence entre les acides maléique et fumarique, $C^4H^4O^4$, comme stabilité et comme aptitude à fixer l'azote. Je ne sais si les formules actuellement en honneur rendent bien compte de ces différences.

Les trois acides oxybenzoïques se comportent aussi d'une façon sensiblement différente.

L'aldéhyde salicylique et l'acide benzoïque se comportent également autrement.

Il est plus facile de rendre compte des différences qui existent entre les réactions des isomères de fonctions différentes, tels que l'éther méthylformique comparé à l'acide acétique et les éthers éthylformique et méthylacétique comparés l'acide propénique. En effet, ces différences résultent, ainsi qu'il a été dit, de l'existence de deux groupes de réactions exercées presque indépendamment sur les deux générateurs des éthers composés.

ACTIONS CHIMIQUES DE L'EFFLUVE ÉLECTRIQUE. COMPOSÉS AZOTÉS EN PRÉSENCE DE L'AZOTE LIBRE.

PAR M. BERTHELOT.

SEPTIÈME MÉMOIRE.

Les actions exercées par l'effluve électrique sur les composés azotés méritent une attention particulière, au double point de vue des transformations propres de ces composés et des combinaisons que beaucoup d'entre eux contractent avec l'azote lui-même; quelques-uns, au contraire, laissent dégager une portion de cet élément. Dans le premier cas, surtout, ils manifestent de la façon la plus directe l'aptitude de l'effluve à provoquer la formation des molécules condensées et polyazotées. J'ai expérimenté sur des principes azotés très variés et embrassant des exemples choisis dans leurs classes fondamentales, telles que : les alcalis, monoamines et polyamines, alcalis primaires, secondaires, tertiaires, appartenant d'ailleurs aux séries grasses, benzénique, pyridique, etc.;

Les amides simples et complexes de divers groupes;

Les nitriles; les dérivés de l'hydroxylamine et l'hydrazine, les composés nitrés, etc.

Je vais exposer brièvement les résultats observés.

A. — AMINES. MONAMINES DE LA SÉRIE GRASSE.

I. — MÉTHYLAMINE : $CH^3.AzH^2$.

Gaz et azote à volumes égaux. Vingt-quatre heures.

$$100^{vol}\,CH^5Az + 104^{vol},7\,Az^2.$$

Décomposition complète :

Gaz initial....	$CH^5Az = 100$	Gaz final....	$H^2 = 142,4$
		Az^2 dégagé..	$14,1$

Ni C^2H^2, ni carbure d'hydrogène; produit solide alcalin.

Rapports des éléments condensés :

$$CH^{2,15}Az^{0,72} \quad \text{ou} \quad C^6H^{12}Az^4 \text{ sensiblement.}$$

Ce serait la formule de l'hexaméthylène tétramine.

Voici maintenant les expériences exécutées sur des alcalis secondaires et tertiaires.

II. — Diméthylamine : $(CH^3)^2AzH$.

1^{vol} gaz. + 1^{vol},5 azote. Vingt-quatre heures.

Gaz initial.... $C^2H^7Az = 100^{vol}$ Gaz final..... $H^2 = 159,3$
$CH^4 = 3,7$
Azote absorbé = 8,7

Rapports des éléments condensés :

$$C^2H^{3,75}Az^{1,2},$$

ou plutôt, en les rapportant à un seul résidu méthylique :

$$CH^{1,9}Az^{0,6} \times 2.$$

Ces rapports sont sensiblement les mêmes que pour la méthylamine; seulement l'azote qui demeure ainsi combiné dans le produit condensé, au lieu d'être tiré entièrement de la molécule de l'alcali primitif, a été emprunté en partie à l'azote libre. De tels rapports conduiraient à $C^6H^{11,2}Az^{3,6}$, c'est-à-dire sensiblement à l'hexaméthylène tétramine, comme pour la monométhylamine.

III. — Triméthylamine : $(CH^3)^3Az$.

1^{vol} gaz + 2^{vol},5 Az. — Vingt-quatre heures.

Gaz initial... $C^3H^9Az = 100^{vol}$ Gaz final..... $H^2 = 195,7$
$CH^4 = 8,5$
Az^2 absorbé = 68,1

Rapports des éléments condensés :

$$C^3H^5Az^{2,4},$$

ou plutôt, en les rapportant à un seul résidu méthylique :

$$CH^{1,7}Az^{0,8},$$

rapports sensiblement les mêmes que pour la méthylamine; avec cette différence que la majeure partie de l'azote, qui demeure combiné dans le produit condensé, a été empruntée à l'azote libre.

Ces rapports conduisent à $C^6H^{10,2}Az^{4,8}$, formule qui ne diffère guère de l'hexaméthylènetétramine, mélangée avec une faible dose d'un corps plus riche en azote. L'hexaméthylènetétramine serait donc, pour les trois alcalis, le composé principal qui prend naissance sous l'influence de l'effluve. Mais il emprunte, pour se constituer, tantôt une portion seulement de l'azote combiné dans le produit initial, tantôt la totalité; tantôt il y joint la dose convenable d'azote libre. La tendance à la formation des polyamines, sous l'influence de l'effluve électrique, demeure ainsi le phénomène dominateur.

IV. — ÉTHYLAMINE : $C^2H^5.AzH^2$.

1 volume de C^2H^7Az gaz + 1 volume d'azote.

Vingt-quatre heures.

Gaz initial.	$C^2H^7Az = 100^{vol}$	Gaz combustible final.....	$H^2 = 158,8$
	$Az^2 = 100^{vol}$		$C^2H^6 = 2,0$
		Pas de C^2H^2 final.	

Ainsi il s'est produit une décomposition complète de l'alcali initial, sans dégagement, ni absorption d'azote.

Rapports des éléments condensés :

$$C^2H^{3,82},$$

c'est-à-dire sensiblement :

$$C^8H^{16}Az^4.$$

Ce serait une base analogue à l'hexaméthylènetétramine, mais dérivée de 4 molécules éthyliques. La formule est, en

apparence, celle d'un homologue. Mais, en réalité, la constitution du système est différente, 4 atomes d'azote étant saturés à la façon d'un seul par 6 molécules bivalentes de méthylène, dans le dérivé méthylique ; tandis que le même nombre d'atomes d'azote serait saturé par 4 molécules d'éthylène seulement, dans le dérivé éthylique. Il paraît en résulter que le dernier composé est cyclique et constitué avec une perte de plusieurs unités de saturation.

En tout cas, dans la formation du dérivé éthylique, aussi bien que dans celle du dérivé méthylique, il y a perte d'un peu plus de 2 atomes d'hydrogène, éliminés aux dépens de la molécule génératrice.

V. — Propylamine normale : $C^3H^7.AzH^2$.

1 volume de gaz, c'est-à-dire d'alcali réduit en vapeur dans $3^{vol},35$ d'azote.

Vingt-quatre heures.

Gaz initial.	$C^3H^9Az = 100^{vol}$	Gaz combustible final.	$H^2 = 147,9$
	$Az^2 = 335^{vol}$	Il ne renferme pas de carbure sensible.	
			Az^2 absorbé $= 26,1$

Rapports des éléments condensés :

$C^3H^6Az^{1,5}$, c'est-à-dire $C^9H^{18}Az^4$ sensiblement.

Cette formule répondrait à celle des tétramines, dérivées de la méthylamine et de l'éthylamine. Mais elle n'est homologue qu'en apparence, ce système étant cyclique : il dérive de 3 molécules de propylène unies à 4 atomes d'azote.

VI. — Isopropylamine : $C^3H^7.AzH^2$.

1 volume de gaz, c'est-à-dire d'alcali réduit en vapeur dans 2 volumes d'azote.

Vingt-quatre heures.

Gaz initial = 100^{vol}	Gaz combustible final..	$H^2 = 160$
$Az^2 = 200^{vol}$		$CH^4 = 2,5$
		(ou $0,8\ C^3H^8$)
		Az^2 absorbé = 30,2

Rapports des éléments condensés :

$$C^3H^{5,8}Az^{1,4}.$$

Ce sont sensiblement les mêmes que pour la propylamine normale; conformément à ce qui a été observé pour les deux propylènes comparés entre eux, pour les deux alcools propyliques, et même, jusqu'à un certain point, pour les deux aldéhydes propyliques.

Dans tous les cas, la dose d'azote fixée sur les propylamines est plus considérable pour chaque résidu propylique que pour chaque résidu éthylique dans le dérivé de l'éthylamine; plus encore que pour chaque résidu méthylique dans le dérivé de la méthylamine; c'est-à-dire qu'elle va croissant avec la condensation du carbone dans la molécule originelle. Ainsi :

Pour chaque atome C du résidu méthylique, il s'est fixé $\frac{2}{3}$Az;

Pour C^2 du résidu éthylique, il s'est fixé Az;

Pour C^3 du résidu propylique, il se fixe $\frac{3}{2}$Az.

Au contraire, si l'on compare la triméthylamine avec ses isomères, les propylamines, on trouve que la dose d'azote absorbée par une molécule de triméthylamine : soit $Az^{2,4}$, l'emporte notablement sur la dose d'azote fixée sur le propylamines isomères : soit 1,5. Même l'azote absorbés par une molécule de diméthylamine : soit $Az^{1,2}$, surpasse l'azote fixé sur l'éthylamine isomère : soit $Az^{1,0}$. Mais il s'agit, dans cette dernière comparaison, de plusieurs résidus méthyliques comparés à un seul résidu éthylique, ou propylique.

VII. — Allylamine : C^3H^7Az.

1 volume de gaz alcali vaporisé dans 5 volumes d'azote. Vingt-quatre heures.

Gaz initial. $C^3H^7Az = 100^{vol}$ Gaz combustible final. $H^2 = 59$
$Az^2 = 500^{vol}$ Az absorbé ou dégagé, nul

Le produit offre une odeur frappante de pipéridine (ou analogue).

Rapports des éléments condensés :

$C^3H^{4,8}Az$, c'est-à-dire $C^9H^{15}Az^3$, ou $C^{12}H^{20}Az^4$.

Rappelons que l'allylène a fourni les rapports

$C^{15}H^{20}Az^2$;

l'alcool allylique

$C^9H^{16}Az^2O^2$.

Ainsi, dans tous ces cas, le composé allylique condensé renferme moins d'azote que n'en condensent les composés propyliques correspondants.

Au contraire, le rapport du carbone à l'azote est le même dans le dérivé de l'allylamine et dans le dérivé de la propylamine; ce dernier étant seulement plus riche en hydrogène, comme l'alcali originel.

Je vais maintenant résumer les essais exécutés sur les alcalis liquides ou solides, dont la tension de vapeur est faible ou nulle; ces essais, n'ayant pu être poussés jusqu'à la limite, sont surtout comparatifs.

B. — MONAMINES DE LA SÉRIE BENZÉNIQUE.

VIII. — Aniline ou phénylamine : C^6H^7Az.

Quelques décigrammes. Az employé : $17^{cc},1$.

Vingt-quatre heures.

Azote absorbé ; $3^{cc},0$. Pas de gaz formés.

IX. — MÉTHYLANILINE : C^7H^9Az.

Quelques décigrammes d'alcali. Az employé : $12^{cc},25$.
Vingt-quatre heures.
Azote absorbé : $9^{cc},75$. Pas de gaz formés.

X. — BENZYLAMINE : C^7H^9Az.

Quelques décigrammes d'alcali. 12^{cc} d'azote.
Vingt-quatre heures.
Azote absorbé : $2^{cc},8$; H^2 dégagé : $3^{cc},1$.

XI. — TOLUIDINES : C^7H^9Az.

Quelques décigrammes d'alcali. 10^{cc} à 12^{cc} d'azote.
Vingt-quatre heures.

	Ortho.	Para (crist.). odeur rappelant l'indol.	Méta.
Gaz dégagés : H^2.....	0	$0^{cc},7$	0
Az absorbé.....	$6^{cc},7$	$5^{cc},8$	$4^{cc},9$

Ainsi, toutes les monamines de la série benzénique offrent une tendance marquée à absorber l'azote libre, sous l'influence de l'effluve, c'est-à-dire à former des polyamines. Les nouveaux composés sont des alcalis plus puissants que leurs générateurs et bleuissent le papier de tournesol. Ils sont formés sans dégagement notable d'hydrogène.

Remarquons que les divers isomères répondant à la formule C^7H^9Az réagissent sur l'azote : les trois toluidines semblablement entre elles; la benzylamine, un peu plus lentement; la méthylaniline, plus vite et d'une façon plus marquée.

C. — MONAMINES DE LA SÉRIE PYRIDIQUE.

XII. — Pyridine : C^5H^5Az.

$0^{gr},15$ environ. — $Az = 13^{cc},9$. Vingt-quatre heures. Réaction lente et non terminée.

Az^2 absorbé..... $3^{cc},9$; soit $0^{gr},005$

Pas de gaz dégagés.

Il résulte de cette observation que la pyridine se change en polyamine, en fixant de l'azote.

XIII. — Pipéridine : $C^5H^{11}Az$.

$0^{gr},15$ environ. $Az = 11^{cc},4$. Vingt-quatre heures.

Réaction incomplète; odeur de pyridine. — Résine blanche.

Gaz dégagés.... $H^2 = 32^{cc},0$ $CH^4 = 2^{cc},0$
Az^2 absorbé..... $5^{cc},4$ soit $0^{gr},007$ environ.

Rapport entre H dégagé (CH^4 compris) et Az absorbé : $+ 7H - Az$.

Il résulte de ces nombres que la pipéridine perd de l'hydrogène, sous l'influence de l'effluve, et tend à reproduire la pyridine et ses dérivés polyazotés : ce qui répond bien à la constitution connue de ces deux alcalis.

D. — DIAMINES.

J'ai étudié deux diamines de la série grasse, trois de la série benzénique, ainsi que la nicotine.

XIV. — Éthylènediamine, anhydre : $C^2H^8Az^2$.

$0^{gr},2$ environ d'alcali. $Az = 15^{cc},2$.

Le volume gazeux augmente rapidement. Après deux heures, il s'est formé 54^{cc} de gaz. L'analyse, exécutée sur une fraction des deux tiers de ce gaz répondant au début

de la réaction, analyse calculée pour le volume total, a fourni :

AzH^3	3,7
Az^2	16,1 (au lieu de $15^{cc},2$)
H^2	33,6
CH^4	0,6 (ou $C^2H^6 = 0,3$)

Ainsi, à ce moment, il s'était produit une décomposition, dégageant un peu d'ammoniaque libre, une trace d'azote ($0^{cc},9$) et, surtout, de l'hydrogène libre; c'est-à-dire que l'éthylènediamine s'est transformée partiellement en une polyamine plus condensée, avec perte d'hydrogène : conformément à ce qui arrive pour l'éthylène et l'alcool éthylique.

Cependant, la réaction a été poursuivie sur le surplus de matière contenue dans le tube à effluve, en présence de la fraction non employée dans la première analyse de gaz (soit $15^{cc},6$). Au bout de vingt-quatre heures, ce dernier volume avait à peu près triplé, s'étant élevé à $45^{cc},8$; lesquels contenaient :

AzH^3	0,7
Az^2	8,6
H^2	35,5
CH^4	1,0

Dans la dernière période, il s'était donc dégagé une nouvelle dose d'hydrogène (provenant de la matière non encore altérée), dose à peu près égale à la première. Mais, par contre, il y avait eu une certaine résorption de l'ammoniaque dégagée, et même de l'azote libre, soit pour ce dernier :

$$15^{cc},2 - 8,6 - 0,6 = 6^{cc},0 \quad \text{ou} \quad 0^{gr},0075.$$

Cette absorption est d'autant plus digne de remarque qu'une fraction ($1^{cc},3$) a été soustraite sous forme d'ammoniaque, lorsqu'on a prélevé les gaz employés pour la première analyse.

Cependant, en somme, la dose d'azote fixée ne représente qu'nne faible fraction, soit un dixième environ, de

l'azote demeuré combiné. Elle répond nécessairement à la formation de quelque peu de polyamines, où le rapport atomique de l'azote au carbone est devenu supérieur à celui de 1 : 1. Toutefois, l'azote surajouté étant en très petite quantité, ce même rapport subsiste à peine altéré pour la plus grande masse.

Quoi qu'il en soit, le volume total de l'hydrogène dégagé s'élève à $67^{cc},9$; soit $0^{gr},006$: c'est à peu près le quart de l'hydrogène combiné dans la matière initiale.

La formule en serait ainsi ramenée à $(C^2H^6Az^2)^n$; le composé correspondant étant d'ailleurs de formule condensée, comme l'indique son absence de volatilité.

Je signale ces rapports principalement à titre d'indication, la diamine n'ayant pas été pesée très rigoureusement, ni son introduction dans l'appareil accomplie sans perte. Cependant tels quels, ils sont significatifs.

Insistons encore sur ce fait que dans la présente réaction, comme dans beaucoup d'autres provoquées par l'effluve, on observe deux périodes : aux débuts, le corps mis en expérience se décompose sans absorber d'azote ; tandis qu'à la fin on retrouve dans le produit condensé tout le carbone et l'azote, ce dernier ayant même éprouvé une certaine absorption. L'hydrogène seul demeure définitivement éliminé.

XV. — Propylènediamine, anhydre : $C^3H^{10}Az^2$.

$0^{gr},2$ environ. $Az = 12^{cc},05$.

Après trois heures, il s'était formé 51^{cc} de gaz. L'analyse, exécutée sur la moitié environ de ce gaz et rapportée par le calcul à la totalité, a fourni :

AzH^3	1,7
Az^2	14,6 (au lieu de 12,05)
H^2	32,7
CH^4	2,0 (ou $C^3H^8 = 0,7$)

Ainsi il s'était produit à ce moment, comme avec le corps précédent, une décomposition dégageant beaucoup

d'hydrogène, un peu d'azote libre ($2^{cc},55$) et un peu d'ammoniaque libre.

On a continué l'expérience sur la matière contenue dans l'éprouvette, en présence de la fraction de gaz réservée (soit $27^{cc},3$). Au bout de vingt-quatre heures, le volume du gaz avait doublé à peu près, s'étant élevé à $52^{cc},6$; soit :

AzH^3	0,5	
Az^2	10,6	
H^2	40,0	
CH^4	1,5	(ou $C^3H^8 = 0,5$)

Durant la dernière période, il s'était dégagé de l'hydrogène, en dose supérieure à la première.

En ce qui touche l'azote total, on trouve :

$$12,05 - 10,6 - 1,2 = + 1^{cc},1 \text{ absorbé.}$$

Comme au début il s'était dégagé $2^{cc},55$ d'azote libre et $0^{cc},85$ sous forme de AzH^3, on voit que pendant la seconde période il y avait eu en réalité une légère absorption d'azote libre, comme avec l'éthylènediamine.

Mais cette dose est trop minime pour modifier sensiblement le rapport de l'azote au carbone dans le produit condensé. Au contraire, le volume total de l'hydrogène dégagé, tout calcul fait, s'élève à 64^{cc}, soit $0^{gr},006$ environ, ou à peu près le cinquième de l'hydrogène contenu dans la matière initiale. Dès lors le système a dû être ramené vers les rapports $(C^3H^8Az^2)^n$, que l'on donne surtout à titre d'indication.

XVI. — PHÉNYLÈNEDIAMINES, CRISTALLISÉES : $C^6H^4(AzH^2)^2$.

Quelques décigrammes. $Az^2 = 10^{cc}$.

Vingt-quatre heures.

	Para.	Méta.
H^2 dégagé	0	$1^{cc},6$
Az^2 absorbé	$2^{cc},6$	$0^{cc},9$

L'absorption d'azote est faible, quoique positive, comme

dans le cas des diamines précédentes. Mais il n'y a pas de dégagement sensible d'hydrogène, pas plus que pour les dérivés benzéniques en général.

XVII. — Benzidine cristallisée (diamidodiphényle) : $C^{12}H^{12}Az^2$.

Quelques décigrammes. Az = 10^{cc}. Vingt-quatre heures.

H^2 dégagé = 1^{cc},8; Az^2 absorbé = 0^{cc},6.

Mêmes remarques que pour les diamines précédentes.

XVIII. — Nicotine : $C^{10}H^{14}Az^2$.

Mêmes proportions relatives et durée.

H^2 dégagé = 1^{cc},8; Az^2 absorbé = 1^{cc},6.

Résultats analogues aux précédents.

E. — AMIDES.

I. — Acétamide (amide simple) : C^2H^5AzO crist.

Quelques décigrammes. Az = 13^{cc},1. Vingt-quatre heures.

Gaz dégagés.....	H^2 = 6^{cc},8	CH^4 = 0^{cc},4,
Az absorbé.....	4^{cc},3	

Le rapport de l'azote absorbé à l'hydrogène dégagé est celui de Az : H^3. Mais les deux phénomènes sont peu accusés, l'acide acétique générateur n'absorbant pas pour son propre compte plus d'un atome d'azote (p. 69) et ne dégageant guère d'hydrogène.

D'après cette expérience, un amide simple est susceptible d'absorber quelque dose d'azote sous l'influence de l'effluve ; cette absorption demeurant en relation avec l'aptitude absorbante de l'acide générateur.

II. — GLYCOLLAMINE (GLYCOCOLLE).

Fonction complexe, acide-alcali. $C^2H^5AzO^2$, cristallisé. Mêmes proportions relatives, soit $Az = 13^{cc}$. Vingt-quatre heures.

Gaz dégagés. $H^2 = 1^{cc},8$; $CH^4 = 0,15$; $CO = 0,07$; $CO^2 = 0,8$
Az absorbé.. $0^{cc},7$.

La décomposition est faible, ainsi que le volume de l'azote absorbé, ce dernier étant d'ailleurs positif. L'hydrogène n'est pas éliminé davantage qu'avec l'acide glycollique générateur (p. 75).

III. — URÉE SULFURÉE (SULFOCARBAMIDE) : CH^4Az^2S cris.

Mêmes conditions.

H^2 dégagé $= 1^{cc},2$.

Az absorbé nul ; ce qui s'explique par la grande richesse relative en azote du composé, le générateur exempt d'azote étant déjà saturé de cet élément dans les urées.

F. — NITRILES.

IV. — NITRILE ACÉTIQUE : C^2H^3Az.

$0^{gr},3$ environ. $Az = 12^{cc}$. Vingt-quatre heures.

Gaz dégagés..... $H^2 = 5^{cc},8$ $CH^4 = 0,6$
Az^2 absorbé..... $9^{cc},4$ c'est-à-dire $0^{gr},012$.

Le volume de l'azote absorbé est sensiblement égal à $2\frac{1}{2}$ fois celui de l'hydrogène dégagé.

Le composé formé est polyazoté; mais sa formule ne peut être déterminée avec certitude.

V. — NITRILE BENZOÏQUE : C^7H^5Az.

$0^{gr},3$ environ. $Az = 10^{cc}$. Vingt-quatre heures.

Pas de gaz dégagé. Tout l'azote mis en présence a été absorbé, la limite n'étant pas atteinte. Le produit ne bleuit pas le tournesol. Sa formule est nécessairement

$$n\,C^7H^5Az + Az^2.$$

VI. — Nitrile toluique : C^8H^7Az.

$0^{gr},3$ environ. $Az = 12^{cc},4$. Vingt-quatre heures.
Pas de gaz dégagé.

Az absorbé..... $8^{cc},1$.

VII. — Cyanure de benzyle : C^8H^7Az.

$0^{gr},3$ environ. $Az = 17^{cc},5$. Vingt-quatre heures.
Pas de gaz dégagé. Le produit bleuit le tournesol.

Az^2 absorbé..... $6^{cc},8$.

Les deux isomères se comportent à peu près de même, la formule des produits étant pareillement

$$n\,C^8H^7Az + Az^2.$$

En somme, les trois nitriles de la série benzénique forment des composés polyazotés, en ajoutant purement et simplement l'azote à leurs éléments.

G. — DÉRIVÉS DE L'HYDROXYLAMINE ET DE L'HYDRAZINE.

I. — Aldoxime : C^2H^5AzO.

$0^{gr},2$ environ. $Az = 11^{cc},1$. Vingt-quatre heures.

Gaz dégagés.. $H^2 = 5^{cc},4$; $CH^4 = 0,35$; ni CO, ni CO^2.
Az absorbé... $3^{cc},4$.

Il y a gain d'azote et perte d'hydrogène.
Rapports sensiblement :

$$n\,C^2H^5AzO + Az - H^2.$$

II. — Phénylhydrazine : $C^6H^8Az^2$ cristallisée.

Quelques décigrammes. $Az = 11^{cc},6$.
Vingt-quatre heures.

Gaz dégagés..... $H^2 = 0,8$; $Az^2 = 12,0$;

ce qui fait un dégagement de $0^{cc},4$ d'azote.

L'hydrogène est conservé dans le composé, conformément à ce qui arrive pour les dérivés benzéniques. D'autre part, le composé n'a pas gagné d'azote; au contraire, il en a perdu une dose légère. Il est remarquable que cette perte ne soit pas plus forte avec un corps aussi peu stable.

H. — COMPOSÉS NITRÉS.

Ces principes offrent un intérêt spécial, parce qu'ils dérivent des composés oxygénés de l'azote; ce qui les distingue de ceux que nous avons étudiés jusqu'ici.

I. — NITROMÉTHANE : CH^3AzO^2 liquide.

$0^{gr},2$ environ. $Az = 11^{cc},9$. Vingt-quatre heures.

Gaz recueillis.... $49^{cc},6$ (vapeur d'eau en plus : $1^{cc},7$)
$H^2 = 5,0$; $CO = 5,3$; $CO^2 = 12,3$; $Az^2 = 27,0$
Az dégagé..... $27 - 11,9 = 15^{cc},1$

Le mercure a été attaqué par oxydation.

Rapports des éléments dans les produits gazeux :

$$C^{1,17}H^{0,33}AzO^2.$$

D'après ces données, l'effluve a déterminé une oxydation interne de la molécule, avec formation d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et mise en liberté d'azote en grande quantité, et d'un peu d'hydrogène. Une portion notable des éléments demeure dans le produit condensé; étant sans doute ramené à l'état d'amide, par une réduction complémentaire du départ de l'oxygène (sous la forme d'oxydes du carbone) : réduction attestée d'ailleurs par la mise en liberté d'un peu d'hydrogène. Les rapports des éléments dans le produit condensé sont les suivants, sans aucune hypothèse :

$$C^{n-1,17}H^{2n-0,33}(AzO^2)^{n-1}.$$

En posant $n = 2$, on aurait

$$(CH^2)^{0,83}Az,\ 2H^2O.$$

Cette relation, donnée comme pure indication, fournit au moins une idée générale du sens de la réaction.

II. — Nitréthane : $C^2H^5AzO^2$ liquide.

$0^{gr},2$ environ. $Az = 11^{cc},5$. Vingt-quatre heures.

Au début, il y a une augmentation de volume, suivie d'une diminution.

A la fin, on a trouvé :

Gaz recueillis $= 8^{cc},8$, renfermant :

$H^2 = 1,2$; $CO = 0,6$; $CO^2 = 1,0$; vapeur d'eau $= 0,2$; $Az^2 = 5,7$.

Az^2 absorbé..... $5^{cc},8$.

Odeur d'éther acétique.

Cette réaction est toute différente de celle du nitrométhane, en raison de la présence d'un plus grand nombre d'atomes de carbone dans la molécule. L'oxygène n'étant plus prédominant, la réaction rentre dans la règle générale, c'est-à-dire qu'elle est accompagnée par une absorption d'azote. Les autres éléments n'éprouvent que des variations insignifiantes. Les rapports des éléments dans le produit condensé sont dès lors

$$n\,C^2H^5AzO^2 + Az^2.$$

D'après ces faits, la décomposition du nitrométhane est exceptionnelle, comme celle de l'acide formique (p. 71-72), au point de vue des réactions de l'effluve.

III. — Nitrobenzine : $C^6H^5AzO^2$.

$0^{gr},2$ environ. $Az = 12^{cc},65$. Vingt-quatre heures.

Aucun gaz ne se dégage.

Az absorbé..... $2^{cc},85$.

Rapports des éléments condensés :

$$n\,C^6H^5AzO^2 + Az^2.$$

Mêmes conclusions.

K. — COMPOSÉS AZOTÉS DIVERS.

I. — PYRROL : C^4H^5Az, distillé à point fixe. Liquide.

$0^{gr},4$ de pyrrol. Azote $= 10^{cc}$. Vingt-quatre heures.

Pas de gaz dégagé. Az absorbé..... $3^{cc},4$
Odeur de carbylamine.
Une grande partie du pyrrol demeure inaltérée.

II. — INDOL : C^8H^7Az cristallisé.

$0^{gr},2$ environ. Az $= 10^{cc}$. Vingt-quatre heures.

Pas de gaz dégagé. — Az absorbé ..... 6^{cc}

III. — INDIGOTINE : $(C^8H^5AzO)^2$, cristallisée.

Quelques décigrammes. Az $= 100^{cc}$.
Vingt-quatreheures.

Gaz dégagés : $H^2 = 0,3$; $CO = 0,3$; $CO^2 = 0,4$.
Azote absorbé..... $0^{cc},65$.

Il s'agit ici d'une réaction complexe et d'une molécule condensée.

IV. — AZOBENZOL : $C^{12}H^{10}Az^2$ cristallisé.

Quelques décigrammes. Az $= 12^{cc}$. Vingt-quatre heures.

Pas de gaz dégagé. — Az absorbé ..... $8^{cc},6$

V. — ALBUMINE.

Le tube intérieur de l'appareil, soumis à l'action de l'effluve, a été enduit à sa surface avec une dissolution d'albumine, et le tout séché à la température ordinaire.

Poids de l'albumine sèche : $0^{gr},57$. On opérait sur un très gros tube. On l'a introduit dans une éprouvette de grandeur correspondante.

Az = 17^{cc},7. Vingt-quatre heures.

Gaz dégagés : CO^2 = 2^{cc},0 : CO = 0,6 ; H^2 = 4,0.

Az absorbé : 3^{cc},8, soit 0^{gr},0045 ; c'est-à-dire en millièmes : 7,7.

Dans un autre essai, la distance des tubes étant plus grande et de l'air étant introduit, au lieu d'azote, on a trouvé seulement, en millièmes, Azote fixé : 2,4.

Ainsi l'albumine fixe de l'azote, sous l'influence de l'effluve électrique : résultat intéressant au point de vue des réactions que l'électricité atmosphérique exerce sur les êtres vivants. La proportion de l'azote fixé est d'ailleurs peu considérable, en raison de la grandeur du poids moléculaire du composé.

En résumé, l'action de l'effluve électrique sur les composés azotés a fourni les résultats suivants :

1° La plupart des composés organiques azotés mis en expérience ont fixé une nouvelle dose d'azote sous l'influence de l'effluve, quelle que soit la fonction de ces composés : alcalis, amides, nitriles, oximes, corps nitrés, etc. On a obtenu ainsi des polyamines, polyamides et dérivés condensés.

Cette absorption s'observe même avec un principe à molécule aussi élevée que l'albumine : résultat intéressant à cause du rôle de ce composé dans l'économie des êtres vivants.

Quelques exceptions ont été observées pour l'éthylamine, l'allylamine, la phénylhydrazine, l'urée sulfurée et les diamines éthylénique et propylénique, lesquelles sont demeurées à peu près stationnaires, au point de vue de la fixation de l'azote.

La méthylamine et le nitrométhane ont même perdu de l'azote : sans aucun doute parce que ces deux derniers principes sont les premiers termes des séries homologues,

et qu'ils renferment seulement un atome de carbone. En effet, le rapport atomique de l'azote au carbone, dans les polyamines dérivées des composés monoazotés sous l'influence de l'effluve, est généralement inférieur à l'unité.

Les diamines, dont la molécule est déjà riche en azote, ne fixent cet élément qu'en proportion nulle, ou très faible. Au début de la réaction de l'effluve les diamines simples (éthylène et propylènediamine) laissent même dégager quelque dose d'azote, tant à l'état libre que sous forme d'ammoniaque; dose qui se résorbe, lors de la constitution ultérieure des polyamines subsistant définitivement.

2° Les composés qui se rattachent à la série grasse perdent de l'hydrogène, en même temps qu'ils fixent de l'azote; cette perte étant du même ordre de grandeur que celle des carbures d'hydrogène et des alcools de la même série.

La perte est notablement plus forte, s'élevant à 3 atomes d'hydrogène environ pour les méthylamines, éthylamines, propylamines; à 2 atomes pour l'allylamine et pour les éthylènediamine et propylènediamine.

Il se constitue ainsi des composés de formule similaire entre eux, mais dont le caractère cyclique, développé aux dépens de la capacité de saturation de l'azote, est d'autant plus accentué que la molécule originelle renferme un plus grand nombre d'atomes de carbone.

On observe des exceptions à cet égard pour les composés très oxygénés, tels que le nitréthane et la glycolamine (acide amidoacétique); précisément comme pour les acides gras riches en oxygène.

Les composés de la série benzénique, le pyrrol, l'indol, ne perdent pas d'hydrogène en absorbant l'azote; pas plus que les carbures d'hydrogène et phénols de cette même série.

La pyridine ne perd pas non plus d'hydrogène, en absorbant l'azote; tandis que la pipéridine, qui en re-

présente l'hydrure, en même temps qu'elle fixe de l'azote, dégage son excès d'hydrogène, et, semble-t-il, un atome de plus : précisément comme l'éthylamine et analogues, rapprochées des alcools et carbures générateurs.

3° Comparons encore les polyamines formées aux dépens des principes d'une même série renfermant le même nombre d'atomes de carbone, tels que carbures, alcools, alcalis : nous observons ici des relations intéressantes. Pour les mettre en évidence, je rapporterai toutes les formules à quatre atomes d'azote, sans prétendre écrire par là des formules rationnelles, mais uniquement pour préciser les rapports atomiques qui existent entre les éléments dans ces polyamines.

1° *Série méthylique.* — Amines dérivées de :

Carbure.	Alcool.	Alcalis primaire, secondaire, tertiaire.
$2C^4H^6Az^2$ ou $C^8H^{12}Az^4$.	$2(C^4H^8Az^2.2H^2O)$ ou $C^8H^{16}Az^4.4H^2O$.	$C^6H^{12}Az^4$.

2° *Série éthylique.* — Amines dérivées de :

Carbure.	Alcool.
$2C^8H^{16}Az^2$ ou $C^{16}H^{32}Az^4$.	$2(C^4H^4Az^2.2H^2O)$ ou $C^8H^8Az^4.4H^2O$,

Alcali primaire.	Diamine.
$2C^4H^8Az^4$ ou $C^4H^{16}Az^4$.	$C^4H^{12}Az^4$.

3° *Série propylique.* — Amines dérivées de :

Carbure.	Alcool.	Alcali primaire.	Diamine.
$C^{15}H^{28}Az^4$.	$C^{12}H^{16}Az^4.4H^2O$.	$C^9H^{18}Az^4$.	$C^6H^{16}Az^4$.

4° *Série allylique.* — Amines dérivées de :

Carbure.	Alcool.	Alcali primaire.
$C^{30}H^{40}Az^4$.	$C^{18}H^{30}Az^4.6H^2O$.	$C^{12}H^{20}Az^4$.

Ce Tableau fait apparaître les relations suivantes, très dignes d'intérêt.

Pour un même poids d'azote, la condensation du carbure, comparé pour un même nombre d'atomes de carbone, va en croissant du dérivé du carbure à celui de l'alcool (sauf pour la série méthylique monocarbonée), et du dérivé de l'alcool à celui de l'alcali primaire (sauf pour la série éthylique). Elle est double pour le dérivé de la diamine, comparé à celui de la monamine.

4° Si nous comparons les corps isomères, nous trouvons que les deux propylamines se comportent sensiblement de même; ainsi que les deux propylènes, les deux alcools propyliques, les deux aldéhydes propyliques.

De même le nitrile toluique et le cyanure benzylique; de même les deux phénylènediamines et les trois toluidines ortho, méta, para, alcalis primaires.

Au contraire, la benzylamine, alcali primaire, absorbe plus mal l'azote que la toluidine; tandis que la méthylaniline, alcali secondaire, l'absorbe mieux; comme si les deux résidus méthylique et phénylique, demeurés distincts, agissaient cumulativement.

5° Insistons sur ce caractère cumulatif, en tant que lié avec le nombre des molécules génératrices. Il s'accuse d'une façon plus nette encore dans la diméthylamine, alcali secondaire, comparée à l'éthylamine, alcali primaire; et dans la triméthylamine, alcali tertiaire, comparée aux propylamines, alcalis primaires. Ces alcalis, dérivés de plusieurs molécules d'alcools, fixent aussi, dans les divers cas, plus d'azote que les alcalis primaires, dérivés d'une seule molécule.

Ajoutons même que la dose d'azote fixée par les alcalis des trois ordres semble proportionnelle au nombre de molécules de l'alcool générateur; la même polyamine semblant engendrée par les trois alcalis dérivés d'un même alcool.

Cette relation cumulative se retrouve d'ailleurs, sous une forme plus générale, dans l'étude de la réaction de l'effluve sur les éthers dérivés soit de deux molécules

alcooliques, soit d'une molécule aldéhydique et de deux molécules alcooliques, soit d'une molécule acide et d'une molécule alcoolique.

Une telle relation mérite d'autant plus l'attention qu'elle est de nature à expliquer la diversité qui existe entre l'aptitude à fixer l'azote libre dans les diverses bases homologues de la série grasse. J'ai signalé plus haut cette relation entre les trois bases méthyliques. Elle s'applique également à la comparaison entre la méthylamine, l'éthylamine et la propylamine : la première perdant de l'azote, parce qu'elle en renferme une dose plus forte que celle que comporte son dérivé condensé, l'hexaméthylènetétramine ; tandis que l'éthylamine ne perd ni ne gagne d'azote, parce qu'elle en contient déjà la même dose que son dérivé condensé ; la propylamine, au contraire, doit gagner de l'azote pour former la polyamine correspondante.

6° Voici une relation plus générale, et applicable aux composés qui fixent de l'azote par simple addition, *sans élimination d'hydrogène ;* quelle que soit la fonction de ces composés, carbures, alcools, aldéhydes, acides, alcalis. De tels composés, obtenus sous l'influence de l'effluve, se comportent en général comme des amines, ou des amides.

De là résultent diverses conséquences, au point de vue de la saturation des éléments, et de la constitution des composés résultants. En effet, chaque atome d'azote fixé exigeant trois valences pour sa saturation, la constitution d'une molécule formée par voie d'addition réclamera deux atomes d'azote, comportant six unités de saturation. Nous devrons donc retrouver cette capacité de saturation satisfaite dans le composé résultant ; à moins que ce composé n'ait acquis une constitution cyclique.

Dans aucun cas, d'ailleurs, le composé azoté ne pourra dériver du principe qui l'aura engendré, par une substitution simple de AzH^2, ou de AzH, ou de Az, à l'hydrogène. Ce dernier élément n'ayant subi aucune élimination dans

la réaction de l'effluve, le composé azoté nouveau ne saurait dériver par substitution que d'un composé plus hydrogéné. Dans le cas de la série benzénique, par exemple, il ne dérivera pas de la benzine elle-même, mais de ses hydrures. De même pour les composés azotés formés par addition pure et simple, au moyen des corps des séries pyridiques, indoliques, etc.

Cette même relation devra exister pour les composés oxygénés qui dérivent des amides et amines, de formation électrique, lorsque l'on voudra en séparer l'ammoniaque, en vertu de phénomènes d'hydratation (hydrolyse). De telles relations, propres à la série benzénique, contrastent avec la formation des polyamines, engendrées par les carbures et alcools de la série grasse, formations dans lesquelles on observe, en général, une perte d'hydrogène, susceptible de ramener les composés à une constitution cyclique. De telle sorte que les corps résultants sont à la fois moins hydrogénés que ceux de la série grasse et plus hydrogénés que ceux de la série benzénique.

Ce sont là des caractéristiques essentielles du nouvel ordre de réactions électriques, au point de vue de la synthèse.

AMINES ET AMIDES DÉRIVÉS DES ALDÉHYDES (1)

(SUITE);

PAR M. M. DELÉPINE.

CHAPITRE III.

ALDÉHYDATE D'AMMONIAQUE.

L'aldéhydate d'ammoniaque C^2H^7AzO est une combinaison à molécules égales d'aldéhyde éthylique et d'am-

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XV, p. 469; 1898.

moniaque. On a successivement représenté sa constitution par les schémas suivants :

$$\underbrace{C^2H^4O.AzH^3}_{\text{Aldéhydate d'ammoniaque.}} \qquad \underbrace{C^2H^3O.AzH^4}_{\text{Acétylure d'ammonium.}} \qquad \underbrace{CH^3-CH\begin{matrix}OH\\ \diagdown\\ AzH^2\end{matrix}}_{\text{Hydroxéthylidène-amine.}};$$

La dernière de ces formules prévalait jusqu'à aujourd'hui; R. Schiff l'avait déduite de ses expériences sur le chloral-ammoniaque, expériences qui le conduisirent à

$$CCl^3.CH\begin{matrix}OH\\ \diagdown\\ AzH^2\end{matrix},$$

d'où, par analogie :

$$CH^3-CH\begin{matrix}OH\\ \diagdown\\ AzH^2\end{matrix}$$

pour l'aldéhydate, formule couramment adoptée, bien qu'aucun fait ne l'ait prouvée directement.

Au cours de mes recherches, j'ai reconnu que ces formules ne répondaient pas aux propriétés de l'aldéhydate d'ammoniaque et que l'on devait considérer celui-ci comme l'*hydrate* d'une base nouvelle, l'*éthylidène-imine*

$$CH^3CH=AzH,$$

laquelle doit elle-même être représentée par une formule triplée :

$$(CH^3CH=AzH)^3 \qquad \text{ou} \qquad \begin{matrix} & & AzH & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ CH^3-CH & & & & CH-CH^3 \\ | & & & & | \\ AzH & & & & AzH \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & CH-CH^3 & & \end{matrix}$$

ce qui en fait dans la nouvelle nomenclature une triméthylhexahydrotriazine 2. 4. 6.

Déshydratation de l'aldéhydate d'ammoniaque; préparation de l'éthylidène-imine. — Ce corps s'obtient par soustraction des éléments de l'eau à l'aldéhydate d'am-

moniaque, en le maintenant pendant quelques jours dans le vide de la trompe à eau au-dessus de l'acide sulfurique concentré. Les cristaux primitifs de l'aldéhydate sont peu à peu remplacés par d'autres, brillants, incolores, d'apparence cubique, atteignant plusieurs millimètres de côté. On reconnaît qu'ils sont purs à leur solubilité complète et instantanée dans $CHCl^3$. Ces cristaux répondent à la formule brute C^2H^5Az; leur analyse a donné les chiffres suivants en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C^2H^5Az.
Carbone.....	55,30	55,81
Hydrogène.....	11,50	11,62
Azote.....	32,21-31,95	32,55

Leur formation a lieu suivant l'équation

$$C^2H^7AzO = C^2H^5Az + H^2O$$

Le rendement atteint facilement 30-40 pour 100 de l'aldéhydate employé; il n'est pas théorique parce que l'aldéhydate et son anhydride sont relativement volatils et que leurs vapeurs sont continuellement absorbées par l'acide sulfurique, qui, de ce fait, se colore toujours fortement en brun.

Propriétés. — Ce corps, que je propose d'appeler *éthylidène-imine,* est une substance solide, en beaux cristaux incolores, brillants, d'une odeur rappelant l'acétamide, de saveur très alcaline, soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, le benzène, le xylène; ces trois derniers liquides ne dissolvent pas l'aldéhydate. A l'air les solutions benzéniques ou chloroformiques se troublent à partir de la surface et déposent bientôt des cristaux d'aldéhydate, dus à l'absorption de l'humidité atmosphérique; mais, évaporées à l'air sec ou dans le vide, ces mêmes solutions abandonnent l'éthylidène-imine en gros cristaux transparents comme du bromure de potassium.

Les cristaux d'éthylidène-imine attirent l'humidité de l'air et se ternissent par la formation d'une couche blanche, opaque, superficielle d'aldéhydate d'ammoniaque et, à la longue, se désagrègent sans se colorer sensiblement; mais, renfermés dans des tubes scellés, ils se conservent brillants, incolores et paraissent inaltérables. Leur densité est supérieure à celle de l'eau, inférieure à celle du chloroforme.

L'éthylidène-imine fond vers 85° en un liquide incolore qui bout régulièrement vers 123° à 124° sous la pression normale. Le liquide distillé ne tarde pas à se prendre en une masse complètement cristallisée; toutefois, cette distillation ne va pas sans une légère décomposition du liquide bouillant en ammoniaque gazeuse et en un corps fixe coloré en brun de la formule $n C^2H^5Az - m AzH^3$. On peut la sublimer, même avant son point de fusion, et sa volatilité est telle que ses solutions chloroformiques ne peuvent être concentrées à chaud, car les vapeurs du liquide bouillant en entraînent assez pour abandonner des cristaux d'éthylidène-imine par le refroidissement.

Poids moléculaire. — La cryoscopie en solution benzénique a donné les chiffres suivants :

Substance pour 100.	Abaissement.	Poids moléculaire.
	°	
1,029	0,300	167,0
1,051	0,313	164,6
1,219	0,377	158,5
1,235	0,377	160,8
1,588	0,507	153,5
2,741	0,920	146,0

On voit que le poids moléculaire varie en sens inverse de la concentration. En combinant la dernière donnée avec chacune des autres pour déterminer M limite, on trouve un nombre variant de 165 à 179; on a donc en solution benzénique $M = (C^2H^5Az)^4 = 172$.

Densité de vapeur par la méthode de V. Meyer.

Température.....	152°	182°	261°
Densité (air = 1).....	2,115	2,028	1,579 1,604
Poids moléculaire....	60,9	58,4	45,8

Ces nombres montrent qu'à 261° il n'existe plus sensiblement que des molécules simples $C^2H^5Az = 43$; mais, déjà à 152°, la dissociation est très avancée par rapport au poids moléculaire en solution benzénique.

NOTA. — Ces densités de vapeur, ainsi que celles exécutées avec l'aldéhydate d'ammoniaque, ne sont pas tout à fait rigoureuses; il reste toujours dans le tube qui a contenu la substance une petite quantité de matière brune dont le poids varie de $\frac{1}{50}$ à $\frac{1}{30}$ du poids de la substance employée. Ce fait montre l'impossibilité de se servir de la méthode de Dumas.

Chaleur de formation. — Elle a été déterminée d'après la chaleur de combustion dans la bombe calorimétrique.

J'ai trouvé par gramme :

$$8074^{cal},5 \text{ et } 8071^{cal},0; \text{ moyenne } 8072^{cal},75.$$

d'où, pour une molécule simple, soit 43^{gr},

Chaleur de combustion à volume constant.....	$347^{Cal},13$
» pression constante...	$347^{Cal},6$

et pour chaleur de formation :

$$C^2 + H^5 + Az = C^2H^5Az \text{ cryst...} \quad + 13^{Cal},5$$

soit $40^{Cal},5$ pour $(C^2H^5Az)^3$.

Poids moléculaire de l'aldéhydate d'ammoniaque. — Il a été fixé par la cryoscopie de la solution aqueuse récente; j'ai trouvé :

Substance pour 100.	(*a*)1,931	2,422	2,485	4,4554	(*b*)6,195
Abaissement.....	0°,22	0°,27	0°,28	0°,50	0°,70
Poids moléculaire...	162,4	165,9	164,2	164,8	163,7

Le poids moléculaire ne varie pas avec la concentration et, en moyenne, est égal à

$$164 = 61 \times 2{,}7 = (C^2H^7AzO)^{2,7}.$$

Mais il varie avec le temps; les solutions (*a*) et (*b*) congelées de nouveau après vingt-quatre heures, ont fourni des abaissements beaucoup plus forts correspondant, pour (*a*), à M = 91,6 et pour (*b*) à M = 119,4; la solution la plus diluée est celle qui s'est le plus dissociée.

Densité de vapeur (*méthode de V. Meyer*).

Température.....	152°	182°
Densité (air = 1).....	1,220; 1,187	1,111
Poids moléculaire.....	34,6	32,15

D'où il résulte qu'à 182°, non seulement l'aldéhydate d'ammoniaque est dissocié en eau et imine, mais que cette imine elle-même s'est dépolymérisée à son tour presque totalement; le poids moléculaire est, en effet, voisin de $\frac{1}{2}(C^2H^5Az + H^2O) = 30{,}5$; à 152°, cette dissociation est déjà très avancée. Le calcul montre, en outre, qu'à température égale, en supposant d'abord que la dissociation ait lieu en eau et imine, l'imine est plus dissociée, volatilisée à l'état d'hydrate, que volatilisée anhydre.

Chaleur de formation. — Il semblait, *a priori*, en adoptant la formule $C^2H^4O.AzH^3$ ou $C^2H^3O.AzH^4$, qu'il eût suffi de mesurer l'action thermique d'un acide sur l'aldéhydate dissous; la régénération connue de l'aldéhyde par l'action d'un acide sur l'aldéhydate permettait d'espérer un état final défini : sel ammoniacal et aldéhyde dissous. Il n'en est rien. Si l'on dissout de l'aldéhydate d'ammoniaque solide dans l'eau, on observe une absorption graduelle de chaleur dont la fin est difficile à délimiter; si on le dissout dans un acide dilué, il se produit, avec HCl, par exemple, un dégagement instantané de $1^{Cal},9$ pour C^2H^7AzO, suivi aussitôt d'un refroidissement parallèle à celui qui se produit avec l'eau pure. Ces faits me parurent

difficiles à expliquer, mais c'est leur existence qui m'a mis sur la voie de la complexité possible de la molécule de l'aldéhydate d'ammoniaque. Récemment, M. de Forcrand (1), qui s'était trouvé arrêté dans l'explication des phénomènes thermiques qui se produisent dans l'action des acides sur cet aldéhydate et des alcalis sur les solutions salines formées, a pu en rendre compte en s'appuyant sur l'existence de polymères dissous se résolvant graduellement en molécules d'imine simple; ses expériences confirment les résultats relatifs à la polymérie de l'aldéhydate d'ammoniaque et en reçoivent une explication très plausible.

J'ai donc eu recours à la méthode générale des combustions dans la bombe pour définir la chaleur de formation de ce corps. J'ai obtenu l'aldéhydate pur en précipitant sa solution alcoolique par l'éther et séchant à l'*air* libre les cristaux obtenus. J'ai trouvé par gramme :

$$5672^{cal},4;\ 5677^{cal},4 \text{ et } 5693^{cal},0;\ \text{moyenne } 5680^{cal},9.$$

D'où, pour $C^2H^7AzO = 61^{gr}$:

Chaleur de combustion à volume constant....	$346^{Cal},54$
» à pression constante..	$347^{Cal},0$

et, pour chaleur de formation d'une molécule monomère,

$C^2 + H^7 + Az + O = C^2H^7AzO$ sol.....	$+ 83^{Cal},1$
$C^2 + H^7 + Az + H^2O$ liq. $= C^2H^7AzO$ sol...	$+ 14^{Cal},1$

Puisque la chaleur de formation de $C^2H^5Az = 13^{Cal},5$, on a

$$(C^2H^5Az)^3 \text{ sol.} + 3H^2O \text{ liq.} = (C^2H^5Az.H^2O)^3 \text{ sol.} + 3 \times 0^{Cal},6.$$

La relation entre l'imine éthylidénique et l'aldéhydate est celle d'une hydratation avec faible dégagement de chaleur, c'est-à-dire destructible sous de faibles influences.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXVI, p. 248; 1898.

Je ferai observer toutefois que le chiffre de la chaleur de combustion du corps anhydre est probablement affecté d'une erreur en moins, pouvant atteindre 1^{Cal}, vu l'impossibilité d'empêcher l'humidité de l'air de se combiner à ce corps pendant les préparatifs de l'opération. La chaleur d'hydratation devrait donc être augmentée de cette quantité; cela ne change rien à la conclusion précédente.

Picrate d'éthylidène-imine. — Que l'on fasse réagir une solution tiède saturée d'acide picrique (1 partie) dans l'alcool absolu, sur l'aldéhydate d'ammoniaque (1 partie) en solution alcoolique ou bien sur l'éthylidène-imine (1 partie) en solution chloroformique ou alcoolique, on n'obtient qu'un seul et même corps ayant pour formule

$$C^6H^2(AzO^2)^3OH.(C^2H^5Az)^3 + C^2H^6O.$$

On a, en effet, les résultats suivants à la combustion :

	Provenance. — Solution		
	alcoolique d'aldéhydate.	chloroformique d'éthylidène-imine.	Calculé.
C pour 100....	41,26; 40,95	41,44	41,58
H »	6,32; 6,13	6,16	6,04

La répartition des constituants dans cette formule a été vérifiée par les propriétés de ce picrate, identiques, quelle que soit sa provenance; il possède une alcalinité équivalant exactement à 2 atomes d'azote par molécule; chauffé à 100°, il brunit, bouillonne, perd de l'éthylidène-imine qui se sublime, et de l'alcool; j'ai recueilli ce dernier et l'ai caractérisé par ses éthers iodhydrique et benzoïque. Ce sel forme de longues aiguilles d'un beau jaune d'or, à odeur d'éthylidène-imine, assez solubles dans l'alcool et extrêmement solubles dans l'eau. Cette solution aqueuse se trouble au bout de quelques minutes, exhale une forte odeur d'aldéhyde et se remplit de cristaux de picrate d'ammoniaque peu solubles. Si on la place dans le vide, elle

laisse un résidu cristallisé de picrate d'AzH^3 en quantité théorique, d'après l'équation

$$C^6H^2(AzO^2)^3OH,(C^2H^5Az)^3 + C^2H^6O + H^2O = [\tfrac{2}{3}(C^2H^5Az)^3 + C^2H^4O + C^2H^6O] + C^6H^2(AzO^2)^3O,AzH^4.$$

Les termes entre [ ], dans le second membre, sont volatils et disparaissent. On a ainsi obtenu les résultats suivants :

	Provenance. Solution alcoolique d'aldéhydate.	Solution chloroformique d'éthylidène-imine.	Calculé.
Poids résiduel p. 100.	61,54; 60,75	61,41	60,90

Ces résultats confirment la formule proposée. D'ailleurs, la présence de l'alcool est si nécessaire pour la formation de ce corps, que des solutions chloroformiques d'éthylidène-imine et d'acide picrique ne donnent que du picrate d'ammoniaque (trouvé pour 100 : C, 29,58; H, 2,28, au lieu de C, 29,67; H, 2,44); comme conséquence, on retrouve dans les eaux-mères un corps brun visqueux, ayant toutes les allures de celui qui se forme dans la distillation, par perte d'ammoniaque. Enfin, il ne faut pas mettre plus d'acide picrique que je n'ai indiqué, c'est-à-dire plus de 1 molécule pour 1 molécule $(C^2H^5Az)^3$ ou $(C^2H^7AzO)^3$, sinon on n'a que du picrate d'ammoniaque. Si, aux solutions d'où s'est déposé le picrate d'éthylidène-imine, on ajoute une nouvelle dose d'acide, on n'obtient plus ensuite que du picrate d'ammoniaque (trouvé pour 100 : C, 29,46; H, 2,66) en même temps que l'odeur d'aldéhyde se dégage intense.

En résumé, ces résultats assignent à l'aldéhydate d'ammoniaque la formule $(C^2H^5Az,H^2O)^3$; c'est l'hydrate de l'éthylidène-imine $(C^2H^5Az)^3$ auparavant inconnue. Les états polymériques de ces combinaisons sont attestés par la cryoscopie, qui en donne des valeurs un peu différentes; mais l'existence d'un seul et unique picrate,

obtenu indifféremment avec les deux corps, les ramène à une seule formule trimère; par la volatilisation, la polymérisation décroît, et d'autant plus que la température est plus élevée; elle décroît aussi en solution aqueuse avec le temps.

Constitution. — La formule qui se présente la première à l'esprit est celle que j'ai écrite plus haut, mais encore faut-il la démontrer.

L'histoire chimique de l'aldéhydate d'ammoniaque contenait déjà des faits propres à justifier l'existence de l'éthylidène-imine. Ainsi Liebig (1) a décrit la combinaison $(C^4H^{10}Az^2)AzO^3Ag$, corps cristallisé que l'on obtient par le mélange à froid de solutions d'aldéhydate d'ammoniaque et d'azotate d'argent : la nouvelle formule serait $(C^6H^{15}Az^3), 1,5AzO^3Ag$, laquelle rappelle la combinaison correspondante de l'hexaméthylène-amine avec l'azotate d'argent. J'ai obtenu ce corps en magnifiques cristaux, par évaporation lente de sa solution ammoniacale dans un endroit obscur (trouvé : Ag pour 100, 41,91, 41,83, 42,21; calculé, 42,19). Ce premier résultat montre que l'aldéhydate d'ammoniaque contient en puissance l'éthylidène-imine, car on ne saurait considérer sa précipitation par le sel d'argent comme une action chimique violente.

Un résultat obtenu par H. Limpricht (2), et que celui-ci avait considéré alors comme inexplicable, fut l'obtention du corps $C^{16}H^{16}Az^2O^2$ par l'action directe du chlorure de benzoïle sur l'aldéhydate d'ammoniaque. J'ai également répété cette expérience et obtenu le corps de Limpricht en magnifiques aiguilles, fondant à 204°. On peut représenter la constitution de ce corps par la formule $CH^3 - CH(AzH.CO.C^6H^4)^2$, qui exprime que le groupement $CH^3 - CH$ est lié à 2 atomes d'azote, ce qui

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. XIV, p. 146.
(2) *Idem,* t. XCIX, p. 119.

n'existe pas dans l'ancienne formule $CH^3-CH\begin{matrix}OH\\AzH^2\end{matrix}$.

Comme l'a indiqué Limpricht, il se dégage beaucoup d'aldéhyde dans cette action et il se forme du sel ammoniac, résultats que transcrit l'équation suivante :

$$\begin{matrix}&&CH^3\\&&|\\&&CH\\&\diagup&&\diagdown\\AzH&&&&AzH\\|&&&&|\\CH^3-CH&&&&CH-CH^3\\&\diagdown&&\diagup\\&&AzH\end{matrix}\quad+2H^2O+2C^6H^5.COCl$$

$$=CH^3.CH\begin{matrix}AzH.CO.C^6H^5\\AzH.CO.C^6H^5\end{matrix}+AzH^4Cl+2C^2H^4O+HCl.$$

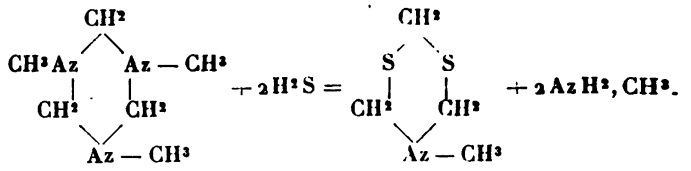
En opérant à froid en présence de potasse en solution aqueuse, j'ai obtenu le même corps, en même temps que du benzamide. On s'explique facilement cette réaction par l'adjonction d'une troisième molécule de $C^6H^5,COCl$ dans l'équation ci-dessus; ce dernier réagit sur l'AzH^3 de AzH^4Cl mise en liberté par l'alcali. On peut aussi citer l'obtention de la nitrosoparaldimine

$$C^2H^4\begin{matrix}O-C^2H^4\\O-C^2H^4\end{matrix}Az.AzO$$

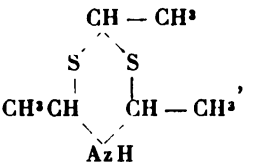
préparée par Curtius en nitrosant l'aldéhydate d'ammoniaque.

Mais on peut pousser plus loin la démonstration et prouver la formule annulaire à six chaînons. Je rappelle que, dans ma Thèse de Pharmacie, j'ai montré que, par l'action de l'acide sulfhydrique sur la triméthyltriméthylène-triamine, on obtient la méthylthioformaldine en

vertu d'une réaction très simple :

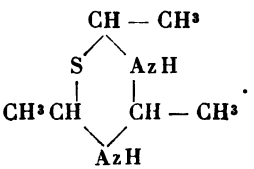


Il y a remplacement de $>Az-CH^3$ par S. La formule admise pour la thialdine ordinaire étant



on voit qu'elle se déduit semblablement de la formule proposée pour l'éthylidène-imine, par le remplacement de $>AzH$ par S, suivant une substitution facile à saisir et sur laquelle je n'insiste pas davantage. J'ai constaté, en effet, que la solution alcoolique d'éthylidène-imine traitée par H^2S donne, par évaporation, de magnifiques cristaux de thialdine fusible, à 43°.

Dans cette même Thèse, j'avais fait entrevoir la possibilité de l'existence d'un corps bisulfuré monoazoté, intermédiaire entre la méthylthioformaldine et la triméthyltriméthylène-triamine. Je crois avoir préparé le corps correspondant de la série éthylidénique, c'est-à-dire



Action de la chaleur. — Cette action à 200°, en tube scellé, fait dégager environ les trois quarts de l'azote de l'éthylidène-imine sous forme d'ammoniaque gazeuse. Le

résidu correspond probablement à l'anhydride de l'oxytétraldine de Schiff :

$$C^8H^{20}Az^4 - 3AzH^3 + H^2O = C^8H^{13}AzO.$$

On n'obtient pas de collidine dont le corps

$$C^8H^{20}Az^4 - 3AzH^3 = C^8H^{11}Az$$

possède forcément la composition. C'est une action fort semblable à celle de la chaleur sur l'hexaméthylène-amine.

Action des acides. — Si l'on écrit les divers modes de formation de l'aldéhydate d'ammoniaque à partir de l'aldéhyde et de l'ammoniaque sous divers états, on a, en rapportant les équations à la molécule monomère :

C^2H^4O diss. $+ AzH^3$ diss. $= C^2H^7AzO$ diss...	$+ 1,4 + D$ Cal
C^2H^4O liq. $+ AzH^3$ gaz. $= C^2H^7AzO$ sol. ..	$+ 13,8$
C^2H^4O gaz $+ AzH^3$ gaz. $= C^2H^7AzO$ sol. ..	$+ 19,8$

D est un nombre faible. De ces équations, on déduit facilement que l'aldéhydate d'ammoniaque sera décomposé par les acides, ce qui est conforme à l'expérience, bien qu'il paraisse auparavant se former des sels.

THÉORIE ET APPLICATIONS D'UNE NOUVELLE MÉTHODE DE SPECTROSCOPIE INTERFÉRENTIELLE;

PAR MM. CH. FABRY ET A. PEROT.

I. — INTRODUCTION.

Lorsqu'un appareil interférentiel est éclairé par une lumière monochromatique, la position de chaque frange dépend en général de la longueur d'onde de la radiation incidente, d'où la possibilité de déduire la longueur d'onde de cette radiation de la position des franges.

Comme, d'autre part, des mouvements de périodes différentes ne peuvent interférer, le phénomène produit par une lumière complexe sera la superposition pure et simple de ceux qui correspondent aux diverses radiations qui la constituent. De là résulte que l'aspect d'un système de franges produit par une lumière qui n'est pas exactement monochromatique dépend de la constitution de cette lumière, c'est-à-dire de la nature et des intensités respectives des radiations simples dont elle est le mélange. On conçoit qu'il soit inversement possible de déduire de l'aspect des franges certaines conclusions plus ou moins précises sur la composition de la lumière incidente.

Par l'examen des phénomènes d'interférence auxquels elle donne naissance, on pourra donc faire plus ou moins complètement l'étude spectroscopique d'une lumière, tant au point de vue de la mesure des longueurs d'onde des radiations émises, si elles sont simples, que de leur constitution si elles sont complexes. On peut appeler *Méthodes de Spectroscopie interférentielle* les méthodes spectroscopiques basées sur ce principe.

Le cas le plus simple réalisé dans la plupart des appareils usuels est celui où l'appareil interférentiel sépare chaque onde incidente en deux ondes seulement de même intensité présentant une certaine différence de marche. Ces ondes incidentes sont, excepté dans le cas où la source lumineuse est ponctuelle, en nombre infini; mais, si l'on suppose réalisées les conditions de netteté parfaite, chaque point du champ est éclairé par des couples d'ondes correspondant tous à la même différence de marche Δ; cette différence de marche a ainsi une valeur bien déterminée en chaque point. Nous pouvons l'appeler *différence de marche en ce point.*

Dans ces conditions, si la source éclairante est monochromatique, l'intensité de la lumière est représentée, en fonction de Δ, par une sinusoïde dont les minima sont

nuls. Si la lumière incidente n'est pas monochromatique, les diverses radiations se superposent avec leurs intensités propres; ces intensités s'ajoutent simplement si toutes les radiations correspondantes sont assez voisines pour que l'œil ne puisse distinguer entre elles aucune différence de teinte. Le calcul montre alors que la courbe d'intensité en fonction de Δ est encore une sinusoïde dont les minima ne sont pas nuls et ont des valeurs fonctions de Δ; les franges sont moins visibles que dans le cas d'une lumière monochromatique; la visibilité des franges dépend de la constitution de la lumière et varie suivant une loi plus ou moins complexe, lorsqu'on augmente la différence de marche des deux ondes qui interfèrent; par l'étude de la visibilité en fonction de Δ, on obtient certains renseignements sur la constitution de la lumière incidente, sans toutefois pouvoir déterminer complètement la constitution de cette lumière.

C'est là le principe de la méthode spectroscopique dont Fizeau a fait une première application (1) et qui a été portée à un haut degré de perfection par M. Michelson. Cette méthode fournit sur la composition de la lumière étudiée des renseignements importants, mais ne conduit pas à une solution complète du problème de Spectroscopie.

Les choses se passent d'une façon très différente si l'appareil interférentiel sépare une onde incidente non pas en deux, mais en un certain nombre d'ondes dont les différences de marche croissent en progression arithmétique, de telle façon que les ondes successives présentent avec la première d'entre elles des différences de marche Δ, 2Δ, 3Δ, ... Ce cas se présente pour les réseaux, et l'on sait

(1) Fizeau utilisait les franges de lames isotropes observées par réflexion. Quoiqu'à chaque onde incidente corresponde, en réalité, une infinité d'ondes interférentes, celles qui ont subi plus d'une réflexion sont si peu intenses que les considérations précédentes peuvent être appliquées à ce cas sans erreur appréciable.

quel est l'effet de la superposition de toutes ces ondes : lorsque Δ vaut un nombre entier de longueurs d'onde, tous les mouvements sont concordants, mais si $\frac{\Delta}{\lambda}$ diffère même très peu d'un nombre entier, parmi les ondes interférentes, il s'en trouve de complètement discordantes avec la première et l'intensité se trouve réduite presque à zéro. On a donc des maxima très étroits séparés par de larges intervalles obscurs.

Quelque chose d'analogue peut se produire dans certains appareils interférentiels, grâce aux réflexions multiples que subit une onde incidente. Une même onde donnera ainsi naissance à une infinité d'ondes, dont les intensités vont forcément en décroissant, mais pas très rapidement, si le pouvoir réflecteur des faces réfléchissantes est élevé. De tels phénomènes se présentent dans les interférences de lames isotropes observées par transmission, toutes les fois que le pouvoir réflecteur des faces de la lame est élevé, par exemple lorsque ces faces sont légèrement argentées, de manière à réfléchir fortement la lumière, tout en en laissant passer une proportion appréciable. Nous avons donné, dans un autre Mémoire (¹), la forme de la courbe qui représente, dans ce cas, la relation entre la différence de marche et l'intensité; les maxima, très brillants, sont très étroits, et les minima, très larges, sont presque complètement obscurs.

Si la lumière incidente n'est pas monochromatique, chacune des radiations simples qui la composent donnera un système de franges, et, à cause de la finesse des lignes brillantes, ces systèmes se juxtaposent sans se fondre; chaque frange devient un véritable *spectre* de la lumière incidente. Toutefois, ces spectres successifs s'enchevêtrent complètement si la lumière est très complexe, comme s'enchevêtrent les spectres d'ordre élevé donnés par un

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 7ᵉ série, t. XII; déc. 1897.

réseau. Il est facile de voir que ces spectres peuvent présenter un pouvoir de séparation considérable. Pour le montrer, bornons-nous au cas où la source éclairante n'émet que deux radiations donnant chacune leur système de franges. Examinons en particulier ce qui arrivera pour des franges de numéros d'ordre successivement croissants et, par suite, correspondant à des différences de marche Δ croissantes : la $p^{\text{ième}}$ frange de la première radiation correspond à $\Delta = p\lambda$, et la $p^{\text{ième}}$ frange de la deuxième à $\Delta' = p(\lambda + \varepsilon)$; si p est d'abord très petit, ces valeurs sont peu différentes l'une de l'autre, les deux systèmes de franges sont confondus; mais, lorsque p augmente, chaque frange se dédouble, chaque composante correspondant à l'une des radiations. *La radiation qui a la plus grande longueur d'onde apparaît du côté des différences de marche croissantes.* A mesure que le numéro d'ordre des franges observées devient plus élevé, le dédoublement va en s'accentuant et l'on peut arriver à séparer des radiations de plus en plus voisines. Prenons, pour fixer les idées, les deux radiations du sodium dont les longueurs d'onde diffèrent d'à peu près $\frac{1}{1000}$, en valeur relative $\left(\frac{\varepsilon}{\lambda} = 10^{-3}\right)$; le dédoublement est très apparent lorsqu'on arrive à la deux-centième frange, la distance des composantes de chaque frange étant alors $\frac{1}{5}$ de l'intervalle qui sépare deux franges successives. Plus généralement, si l'on arrive à la frange d'ordre p, on pourra séparer deux radiations telles que

$$\frac{\varepsilon}{\lambda} = \frac{1}{5p};$$

avec une lame d'air de 5^{cm} d'épaisseur ($\Delta = 10^{\text{cm}}$) et en supposant $\lambda = 0^{\mu},5$, on aura $p = 200000$ et l'on pourra séparer deux radiations telles que

$$\frac{\varepsilon}{\lambda} = 10^{-6},$$

c'est-à-dire deux raies dont la distance dans le spectre ne serait que $\frac{1}{1000}$ de l'intervalle des deux raies du sodium (1).

On voit que le système des franges est assimilable aux spectres successifs donnés par un réseau dont le pouvoir de définition serait, il est vrai, médiocre, mais avec lequel on pourrait observer des spectres d'ordre aussi élevé que l'on voudrait. Comme dans un véritable spectre, les diverses radiations apparaissent avec l'éclat qui leur est propre, avec aussi leur écartement et leur situation respective.

Il est facile d'avoir une évaluation exacte de l'intervalle de deux radiations ainsi observées, intervalle que nous définirons toujours par la différence en valeur relative de leurs longueurs d'onde, c'est-à-dire par le rapport $\frac{\varepsilon}{\lambda}$. Pour cela, faisons croître le numéro d'ordre jusqu'à ce que les franges de l'une des radiations soient exactement intercalées entre celles de l'autre; l'œil apprécie très exactement le moment où ce phénomène se produit. La frange p de la radiation λ correspond alors à la différence de marche Δ, tandis que la frange p de la radiation $\lambda + \varepsilon$ correspond à la différence de marche $\Delta + \frac{\lambda}{2}$. On a donc

$$p = \frac{\Delta}{\lambda} = \frac{\Delta + \frac{\lambda}{2}}{\lambda + \varepsilon}, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{\varepsilon}{\lambda} = \frac{\lambda}{2\Delta} = \frac{1}{2p}.$$

La connaissance de la différence de marche Δ pour laquelle le phénomène se produit, ou du numéro correspondant p suffit pour calculer $\frac{\varepsilon}{\lambda}$. Si l'on fait croître encore la différence de marche, les franges des deux systèmes tendent de nouveau à se réunir; la réunion est complète

(1) A condition toutefois que ces raies soient assez fines pour ne pas empiéter l'une sur l'autre.

lorsque la différence de marche prend une valeur double de la précédente; puis, la différence de marche continuant à croître, les deux systèmes se séparent de nouveau, se réunissent, etc.

II. — Théorie de l'appareil interférentiel.

Il résulte de tout ce qui précède que, pour arriver à un pouvoir de séparation considérable, il faut observer des franges d'ordre très élevé, tout en conservant les conditions de netteté parfaite.

Or, en dehors des particularités rappelées plus haut, les franges des lames argentées ont toutes les propriétés des franges des lames isotropes ordinaires. La différence de marche correspondant à un rayon qui a traversé la lame sous l'incidence i en un point où l'épaisseur est e a pour valeur

$$\Delta = 2e\cos i\,(^1).$$

Les franges peuvent être observées de deux manières simples :

1° En lumière *parallèle et normale à la lame*. Dans ce cas, $i = 0$ et $\Delta = 2e$. On obtient un système de franges qui dessinent les courbes d'égale épaisseur de la lame, et dont la forme dépend essentiellement de la forme des surfaces qui la limitent. Ce mode d'observation est très commode lorsque la lame est peu épaisse (franges des lames minces, anneaux de Newton, etc.); le facteur $2e$ dans l'expression de Δ n'étant pas très grand, il suffit que le faisceau utilisé soit grossièrement parallèle et normal à

(1) A cette expression de Δ il faut, il est vrai, ajouter un terme correctif pour tenir compte des pertes de phase par réflexion sur l'argent; mais, ce terme très petit, indépendant de e, et constant pour des radiations peu différentes, ne modifie en rien les phénomènes dont il sera question ici; nous le négligerons donc, en nous réservant d'y revenir dans un Mémoire ultérieur. *Voir* aussi *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XII; déc. 1897.

la lame pour qu'on puisse considérer $\cos i$ comme égal à 1. C'est de cette manière que nous avons utilisé les franges des lames argentées dans une première série de recherches où le numéro d'ordre ne dépassait pas quelques centaines ($e < 0^{mm},1$). Lorsqu'on arrive à de grandes différences de marche, il est nécessaire d'employer un faisceau rigoureusement parallèle, sans quoi les ondes diversement inclinées donnent des systèmes de franges diversement placés, et le phénomène se brouille. On peut, comme le fait M. Hamy, employer comme source une très petite ouverture placée au foyer d'une lentille. Le second mode d'observation, qui est celui que nous avons employé est exempt de toute difficulté de ce genre.

2° En lumière *convergente,* la lame étant limitée par deux surfaces planes et parallèles. L'épaisseur e est alors parfaitement constante, et la différence de marche $\Delta = 2e\cos i$ ne dépend que de l'angle d'incidence i. On observera les franges au moyen d'une lunette visant à l'infini. A chaque point du plan focal correspond alors une seule valeur de i, et, par suite, une seule valeur de Δ; on se trouve dans les conditions de netteté parfaite : on obtient ainsi un système d'anneaux centrés sur la normale à la lame. L'expression de Δ peut s'écrire, en remarquant que le champ angulaire de la lunette est peu étendu et que, par suite, i est petit,

$$\Delta = 2e - ei^2 :$$

Δ diminue proportionnellement à i^2; les diamètres de ces anneaux obéissent à la même loi que ceux des anneaux de Newton; ils sont comparables à ceux donnés par une lentille concave et un plan, Δ étant maximum au centre ($i = 0$). Si l'on fait croître l'épaisseur e, tous les anneaux semblent s'épanouir, tandis que de nouveaux anneaux naissent au centre; en même temps, les anneaux deviennent de plus en plus serrés. Enfin, les anneaux ont l'as-

pect de lignes fines, ordinaire aux franges des lames argentées; à part cette particularité, ils sont tout à fait analogues à ceux que l'on peut obtenir avec une lame isotrope quelconque (1), et à ceux que M. Michelson a utilisés.

Tel est le système de franges dont l'observation forme la base de notre méthode de Spectroscopie interférentielle; nous allons maintenant entrer dans quelques détails relatifs à l'appareil.

III. — Description du spectroscope interférentiel.

L'appareil se compose simplement de deux lames de verre, à faces planes, argentées chacune sur une de leurs faces; ces faces, placées en regard, sont exactement parallèles et peuvent être déplacées l'une par rapport à l'autre; elles comprennent entre elles la lame d'air qui produit l'interférence et dont l'épaisseur e peut varier. On observe les anneaux par transmission au moyen d'une lunette visant à l'infini dont l'axe est perpendiculaire aux faces argentées.

Les lames planes employées (2), qui ont 4^{cm} de côté, sont placées verticalement. Elles doivent être susceptibles d'un réglage en orientation très parfait et d'un mouvement parallèle destiné à faire varier leur distance.

Il est bon que ce mouvement déplace une des lames sans modifier son orientation, pour que le parallélisme des surfaces ne soit pas altéré par ce mouvement.

Les nécessités de la construction nous ont amenés à pro-

(1) *Voir* Mascart, *Traité d'Optique*, t. I, p. 415.

(2) Les faces argentées de ces lames doivent être parfaitement planes; cette condition n'est pas nécessaire pour les faces non argentées qui ne jouent aucun rôle dans le phénomène d'interférence. Pour une raison que nous donnerons plus loin, il est bon que ces faces ne soient pas exactement parallèles aux faces argentées. Dans les lames que nous utilisons qui ont été taillées par M. Jobin, chaque lame est limitée par deux surfaces planes faisant entre elles un angle de 1'. L'épaisseur du verre est de 1^{cm} : on est ainsi à l'abri de toute déformation élastique des surfaces.

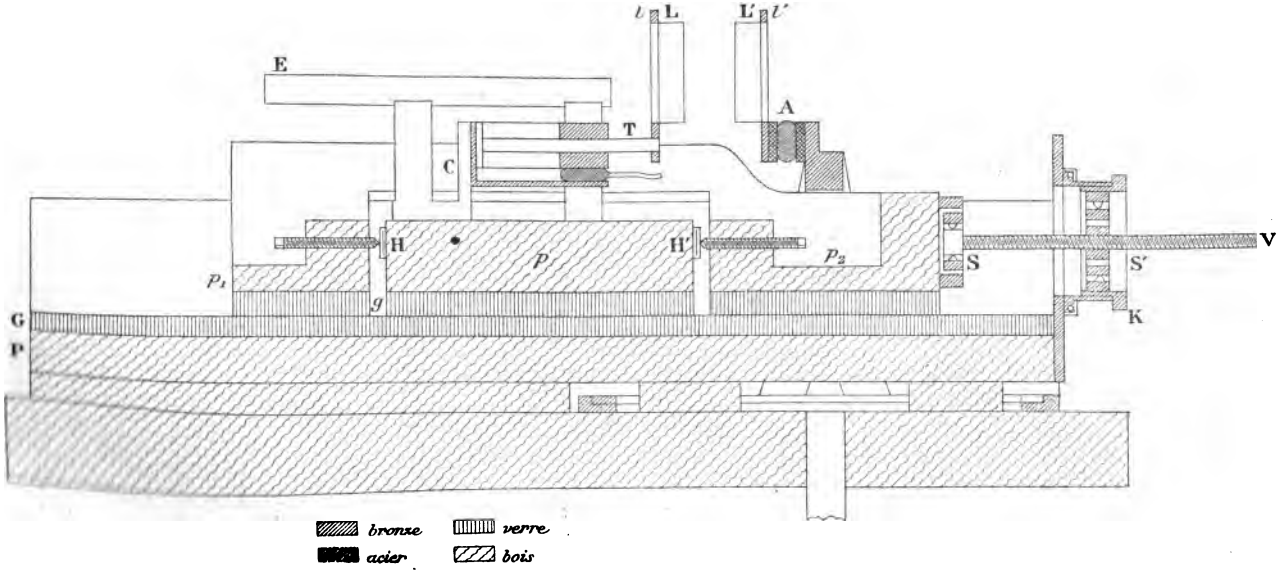
duire chacun de ces mouvements par deux organes, les uns, à déplacement rapide et de grande amplitude, amenant la lame sur laquelle ils agissent à peu près dans la position voulue, les autres, à déplacement lent et à petite course, permettant de parachever les réglages ou de les rétablir lors de petits déréglages accidentels; ces derniers organes sont des organes à flexion, suivant la méthode employée par M. Michelson.

L'ensemble de l'appareil est représenté par les *fig.* 1 et 2 donnant la première une coupe longitudinale et la seconde une coupe transversale.

L'une des lames L possède le mouvement parallèle rapide et le déplacement angulaire à petite course, tandis que l'autre L′ est susceptible de grands déplacements angulaires et de petits déplacements parallèles. Le déplacement parallèle à grande course de la lame L est obtenu au moyen d'une glissière dont la partie principale est constituée par deux glaces de Saint-Gobain G et G′ (*fig.* 1 et 2) mastiquées sur deux planches de noyer solidaires P, P′, formant un angle dièdre droit à arête horizontale et à faces inclinées à 45°. Sur cette glissière repose un patin mobile formé également de deux glaces g, g' reliées à une pièce de bois p. L'angle des faces du patin doit être exactement égal à celui des faces de la glissière. Pour obtenir ce résultat, les glaces du patin sont mises en place sur celles de la glissière, les faces étant soigneusement nettoyées. La pièce de bois p, enduite de mastic de Golaz ramolli par la chaleur, est alors appliquée dans l'angle dièdre formé par les deux glaces et relie celles-ci sans en modifier l'angle; de plus, à cause de la viscosité du mastic, la liaison entre la pièce de bois et les glaces n'est pas absolument rigide; si l'angle dièdre de la glissière subit une déformation lente, il est suivi dans son mouvement par l'angle des glaces du patin, de sorte qu'il n'a jamais de jeu, condition essentielle de bon fonctionnement.

Le mouvement du patin est extrêmement doux et parfai-

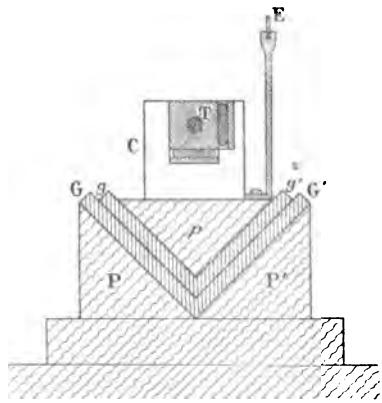
Fig. 1.



Échelle de $\frac{1}{3}$.

tement guidé, pourvu que l'on n'exerce sur lui que des forces dirigées exactement dans le sens du mouvement. Nous réalisons cette dernière condition en poussant le patin principal p dans un sens ou dans l'autre, au moyen de deux autres patins p_1, p_2, qui agissent sur lui au moyen de deux vis d'acier à pointe mousse HH', qui viennent appuyer contre deux plans de verre. Les deux patins p_1, p_2 sont solidaires l'un de l'autre et le patin p présente un jeu d'environ $\frac{1}{20}$ de millimètre entre les pointes H, H'. Le

Fig. 2.



patin p est ainsi poussé *d'un côté seulement;* il n'est soumis à aucune autre force que son poids et la pression de l'une ou l'autre pointe selon que le mouvement se fait dans un sens ou dans l'autre. Le système p_1, p_2 peut être déplacé dans les deux sens au moyen d'une vis V qui lui est liée et ne peut tourner et dont l'écrou est porté par un collier K susceptible de rotation. Toutefois il faut que le système p_1 p_2 se déplace dans la direction imposée par la glissière, ce qui exigerait un réglage très délicat de la direction de la vis si elle était absolument solidaire des patins p_1, p_2. Aussi la vis est-elle reliée au patin p_2 par une suspension à la Cardan S, et l'écrou supporté par une

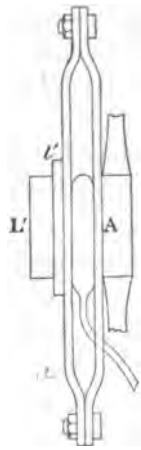
seconde suspension S′; deux points de la vis sont ainsi seuls déterminés et il ne s'exerce jamais d'efforts latéraux importants sur le patin, la direction de déplacement du patin p_1 p_2 sera toujours celle de la glissière, à des infiniment petits près, et celle du patin p poussé par les patins p_1, p_2 sera rigoureusement celle de la glissière. Le pas de la vis est $0^{mm},8$. Pour les déplacements rapides, on tourne l'écrou à la main; pour les mouvements lents, on fait tourner le collier à l'aide d'une vis tangente donnant une réduction de vitesse de 200 à 1. Chaque tour de la vis équivaut ainsi à un déplacement de 4^{μ}, environ une douzaine de franges. Toutefois à cause du jeu du patin p entre les pointes H, H′, il y a un temps perdu considérable.

Le patin principal p porte la lame L par l'intermédiaire d'une pièce susceptible de petites flexions pour le réglage exact en orientation. Dans une pièce de cuivre C liée au patin est encastrée une forte tige horizontale d'acier T, de 5^{mm} de diamètre, de 10^{cm} de longueur. A son extrémité libre est soudée une plaque verticale carrée de laiton l, largement percée en son centre, sur laquelle est mastiquée la lame argentée. Deux petits soufflets en caoutchouc pleins d'eau appuient vers le milieu de la tige par l'intermédiaire d'un cube en bronze et tendent à la faire fléchir l'un dans le sens vertical, l'autre dans le sens horizontal; chacun d'eux communique par un tube de caoutchouc fin avec un tube à entonnoir et le tout est plein d'eau. En faisant varier la hauteur des entonnoirs, on fait fléchir plus ou moins la tige d'acier et on obtient les déplacements angulaires voulus. Il faut une variation d'environ 12^{mm} dans le niveau de l'eau pour obtenir une rotation de $1''$. Ce procédé très délicat a cet avantage que le réglage se fait en agissant sur une pièce pour ainsi dire indépendante de l'appareil, sans lui imprimer de trépidations, ce qui permet de suivre dans la lunette l'effet produit par chaque

déplacement et d'obtenir rapidement un réglage parfait.

La seconde lame L′ est susceptible du mouvement d'orientation à grande amplitude et d'un très petit déplacement parallèle sans jeu. Le premier est donné par la monture d'un ancien petit théodolite de Gambey possédant deux axes de rotation perpendiculaires. La lunette qui était placée au centre de l'axe horizontal a été enlevée et remplacée par une forte pincette double en acier plat de

Fig. 3.



15^{mm} sur 3^{mm} de section, représentée *fig.* 3, portant une pièce de cuivre carrée *l′* échancrée en son centre, sur laquelle est mastiquée la seconde lame. Un soufflet en caoutchouc plein d'eau, communiquant par un tube en caoutchouc avec un entonnoir à hauteur variable est placé entre les branches de la double pincette et permet, en faisant fléchir celle-ci, de donner à la lame de petits déplacements sensiblement parallèles. La course totale est d'environ 5$^{\mu}$ pour une variation de hauteur de l'entonnoir de 1^{m}; on peut ainsi amener facilement au centre du système un anneau déterminé. Ce dispositif nous a été par-

ticulièrement précieux dans les mesures de longueur d'onde et d'épaisseur en valeur absolue, à cause de la lenteur du mouvement et de l'absence totale de temps perdu.

Il est commode d'avoir à chaque instant une mesure approchée de la distance e comprise entre les deux surfaces argentées. Pour cela, une échelle divisée sur verre argenté E, liée au patin mobile p, est visée par un microscope fixe à réticule. On détermine la lecture qui correspond à la distance nulle en amenant les deux surfaces à une distance très petite et connue, par exemple celle qui correspond au premier dédoublement exact des franges fournies par la double radiation jaune du sodium et du mercure.

Pour éviter les trépidations, tout l'appareil est porté par une planche carrée suspendue aux quatre angles par des bagues en caoutchouc. Grâce à ces précautions que nous avons reconnues indispensables, les expériences peuvent être faites même dans une salle dont le parquet est affecté de trépidations continuelles.

On observe les anneaux avec une lunette astronomique à faible grossissement (3 à 10 fois), visant à l'infini, et placée immédiatement après le système des lames argentées. Il est bon, surtout lorsque la source lumineuse est peu étendue, d'en projeter une image sur les lames elles-mêmes; la région éclairée de celles-ci est alors assez étroite et de très petits défauts dans la forme des surfaces ou leur réglage ont moins d'influence sur la netteté des franges.

Argentures. — La qualité des argentures a une grande influence sur la netteté des franges. Celles-ci sont d'autant plus fines que le pouvoir réflecteur est plus élevé, ce qui conduit à rejeter les argentures très minces. Mais, d'autre part, la quantité de lumière absorbée augmentant rapidement avec l'épaisseur du métal, il y a, pour chaque lu-

mière incidente donnée, une épaisseur d'argent que l'on ne peut pas dépasser. Lorsque l'intensité lumineuse de la source est grande, on peut employer des argentures assez épaisses, dont le pouvoir réflecteur est très considérable, certainement très voisin de 0,9; chaque frange brillante apparaît alors comme un trait extrêmement fin, dont la largeur atteint au plus $\frac{1}{20}$ de l'intervalle qui sépare deux franges consécutives. Lorsque la lumière est moins intense, il est nécessaire d'employer des argentures moins épaisses, dont le pouvoir réflecteur est moins élevé.

IV. — Réglage de l'appareil.

Le réglage de l'appareil consiste à amener au parallélisme parfait les surfaces argentées qui limitent la lame produisant l'interférence. On peut faire ce réglage en se servant des images par réflexions multiples que donne un point lumineux éloigné lorsqu'on le regarde à travers le système argenté; toutes ces images viennent se confondre avec l'image directe, lorsque le parallélisme est atteint. Si l'on veut se contenter d'un réglage approximatif, il suffit de prendre comme objet lumineux le filament d'une lampe à incandescence placée à quelques mètres. Le réglage ainsi fait est généralement suffisant pour qu'on puisse apercevoir les anneaux à l'infini en lumière monochromatique. On peut aussi utiliser les franges des *lames minces,* grâce au mouvement parallèle de l'une des lames : on rapprochera les deux surfaces argentées presque au contact, et les éclairant par une source à peu près monochromatique (celle du gaz salé, par exemple), on verra apparaître les franges des lames minces produites par la couche d'air comprise entre les deux argentures (franges en lumière parallèle ou de Newton), localisées dans cette lame mince. En agissant par les vis de rappel sur l'orientation de l'une des lames, on élargira ces franges jusqu'à les faire disparaître com-

plètement; les lames sont alors parallèles; en les écartant, le parallélisme se maintiendra, et l'on obtiendra les anneaux à l'infini.

Dans tous les cas, le réglage définitif devra être fait en se basant sur l'aspect même des anneaux; lorsqu'il est parfait, chaque anneau paraît également net en tous ses points; le système des franges est rigoureusement symétrique autour de son centre; le moindre défaut de réglage se traduit par une dissymétrie dans leur aspect. Ces défauts sont surtout apparents lorsqu'on modifie un peu le tirage de la lunette, de manière qu'elle ne vise plus exactement à l'infini. La manière dont se présente la dissymétrie indique même comment l'orientation doit être modifiée pour arriver au parallélisme. Si, par exemple, les deux lames font un petit angle dièdre à arête verticale, les franges seront nettes à droite ou à gauche. Ces réglages définitifs se feront en agissant uniquement par flexion de la tige d'acier au moyen des entonnoirs à niveau variable, et l'aspect des anneaux indique immédiatement lequel des entonnoirs il faut déplacer. Pour ce réglage, il est bon, pour la raison que l'on vient d'indiquer, de dépointer un peu la lunette. Lorsqu'on sera arrivé à une symétrie parfaite, on lui rendra son tirage normal pour la ramener à viser à l'infini, et l'on obtiendra les anneaux parfaitement nets dans toutes les parties du champ.

Si la glissière était parfaite, le réglage se maintiendrait quelles que soient les variations dans la distance des lames. En réalité, il s'en faut de bien peu que cette perfection soit atteinte. Lorsque les glaces de la glissière et des patins ont été soigneusement nettoyées à l'éther et exposées quelques instants à l'air à l'abri des poussières avant d'être mises en place, les déplacements en distance se produisent presque rigoureusement parallèlement sur une longueur de plusieurs centimètres; dans tous les cas, on est immédiatement averti de tout déréglage par une dissy-

métrie des anneaux, et la rectification se fait avec une extrême facilité, grâce au réglage par flexion qui n'imprime à l'appareil aucune trépidation et permet de suivre exactement dans la lunette l'effet de chaque mouvement; en résumé, on n'éprouve jamais de difficultés de ce côté.

V. — Marche d'une expérience.

Lorsque la source lumineuse émet plusieurs radiations approximativement monochromatiques, comme c'est le cas pour les vapeurs métalliques incandescentes, il est commode de les étudier séparément; cela, il est vrai, n'est pas théoriquement indispensable, puisque les systèmes de franges donnés par les divers systèmes de radiations se superposent sans se fondre, mais on a toujours avantage, pour observer des phénomènes délicats, à éliminer du champ les radiations que l'on ne veut pas étudier. Lorsque les radiations émises sont en petit nombre, on peut quelquefois en isoler une au moyen de milieux absorbants; il est souvent commode, pour cela, de se servir de très petites cuves (formées d'une plaque d'ébonite percée et recouverte, de part et d'autre, de deux lames de verre) complètement closes et remplies de liquides absorbants, que l'on place directement contre l'œil. On a ainsi à sa disposition une grande variété de milieux colorés, et l'on a des chances d'en trouver un qui élimine les radiations gênantes, bien mieux que si l'on employait des verres colorés.

Dans tous les cas, on peut séparer les diverses radiations au moyen d'un prisme. Une fente éclairée par la source à étudier est placée au foyer d'une lentille collimatrice. Le faisceau traverse ensuite un ou deux prismes de 60° à sulfure de carbone, puis une lentille qui projette dans son plan focal un spectre de la source. Une fente, placée dans ce plan focal, laisse passer seulement celle des radiations que l'on veut étudier. Le faisceau divergent qui

émerge de cette fente traverse une dernière lentille qui le fait converger sur le système des lames argentées.

On peut simplifier la disposition lorsque la source est peu étendue (comme c'est le cas pour les tubes à vapeur métalliques de MM. Michelson et Hamy), et que les radiations à étudier ne sont pas très voisines : la source lumineuse est placée directement au foyer de la lentille collimatrice; la lentille de projection donne alors une série d'images de la source en nombre égal à celui des radiations qu'elle émet, et ces images sont bien séparées si les radiations ne sont pas voisines. On reçoit directement sur les lames argentées celle de ces images qui correspond à la radiation dont on veut faire l'étude.

Cette étude se fera en observant les anneaux que donne l'appareil éclairé par cette lumière pour des distances progressivement croissantes des surfaces argentées. Il faut remarquer que dans un système d'anneaux, c'est au centre que la différence de marche est maximum; lorsqu'un anneau se dédouble, la radiation de plus grande longueur d'onde apparaît à l'intérieur; à mesure que l'on fait croître la distance des surfaces argentées, les diamètres des anneaux deviennent plus petits, et l'on peut être amené à employer les grossissements de plus en plus forts sans qu'il semble, cependant, y avoir avantage à cause du manque de lumière à dépasser une certaine limite.

VI. — Applications.

Nous avons étudié par les méthodes que nous venons de décrire quelques-unes des radiations émises par des vapeurs métalliques portées à l'incandescence par la décharge d'une bobine d'induction. Ces radiations ont déjà été examinées par M. Michelson. Nous avons employé, soit le dispositif de ce savant (tube à électrodes annulaires), soit celui que M. Hamy a indiqué pour l'illumination des va-

peurs de cadmium (tube sans électrodes). L'illumination était produite par les décharges d'une bobine d'induction, soit une petite bobine de M. Carpentier, avec interrupteur rapide Deprez, soit mieux une grande bobine avec l'interrupteur rapide à mercure de M. Ducretet, donnant de 10^{cm} à 15^{cm} d'étincelle. Les tubes de M. Hamy étaient employés avec condensateur en dérivation.

Dans tout ce qui va suivre, les différences de longueur d'onde des radiations seront exprimées en *valeur relative*, c'est-à-dire que, si λ et λ' sont les longueurs d'onde de deux radiations très voisines, nous donnerons les valeurs de $\frac{\lambda' - \lambda}{\lambda}$. Rappelons comme terme de comparaison qu'entre les deux raies jaunes du sodium, la différence des longueurs d'onde en valeur relative est à peu près

$$\frac{\lambda' - \lambda}{\lambda} = \frac{1}{1000} = 1000.10^{-6}.$$

Thallium. — Nous avons employé le chlorure de ce métal dans un tube de M. Michelson ou de M. Hamy. La seule radiation visible est la radiation verte ($\lambda = 0^{\mu},5439$); l'emploi d'un prisme est, par suite, inutile.

La raie se dédouble avec la plus grande facilité. Dès l'épaisseur de $1^{mm},5$ (numéro d'ordre 5600), on aperçoit à l'intérieur de chaque anneau brillant un second anneau plus faible, ce qui indique que la radiation est double, la composante la plus faible étant celle qui a la plus grande longueur d'onde; le dédoublement est complet pour une épaisseur de $6^{mm},35$ (numéro d'ordre 24 000); la distance des deux composantes est, par suite,

$$\frac{\lambda' - \lambda}{\lambda} = \frac{1}{48\,000} = 21.10^{-6}.$$

La composante principale est elle-même double; pour une distance de 18^{mm}, les anneaux correspondant à la ra-

diation principale commencent à se dédoubler, la radiation la plus faible étant encore à l'intérieur, et, par suite, de longueur d'onde un peu plus grande. L'intervalle de ces deux composantes est 3×10^{-6}.

La raie du thallium est donc triple; elle se compose d'une radiation principale et de deux radiations plus faibles placées toutes deux du côté du rouge : les éclats de ces deux radiations supplémentaires nous ont paru approximativement égaux; leurs distances à la radiation principale sont respectivement 3 et 21.10^{-6}.

Ces raies sont, d'ailleurs, très fines; la lumière du thallium permet d'obtenir (comme l'a déjà montré M. Michelson) des interférences avec de très grandes différences de marche; elle est d'autant plus commode que la lumière ne comprend qu'une radiation visible (triple, il est vrai). Malheureusement, les tubes au chlorure de thallium ne sont pas d'un emploi bien commode. Les tubes neufs donnent une lumière très intense avec des raies très fines. Après un fonctionnement de très courte durée, quelques minutes parfois, la lumière s'altère et s'affaiblit, puis devient blanche par suite de l'apparition de nouvelles radiations, et enfin la belle raie verte s'évanouit presque totalement. Il est probable que cette altération de la lumière est liée à quelque modification chimique dans laquelle le verre du tube intervient peut-être. Cette transformation est un peu moins rapide dans la forme de M. Michelson que dans les tubes sans électrodes, mais ces derniers ont l'avantage d'être de valeur beaucoup moindre.

Mercure (Métal dans un tube de M. Michelson). — Les radiations émises sont, en négligeant quelques raies beaucoup plus faibles :

2 radiations jaunes.....	$\lambda = 0,^{\mu}57907$
	$\lambda = 0,57696$
1 radiation verte.....	$\lambda = 0,54607$
1 radiation violette.....	$\lambda = 0,4359$

Nous n'avons pas étudié cette dernière.

La radiation verte est de beaucoup la plus brillante; elle est très facile à séparer, au moyen d'un prisme, des autres radiations qui n'en sont pas très voisines.

Cette raie est triple, mais à composantes plus rapprochées que celle du thallium; elle se compose d'une radiation principale et d'une radiation très faible, de longueur d'onde un peu plus grande $\left(\frac{\lambda'-\lambda}{\lambda} = 17 \times 10^{-6}\right)$. La composante principale est elle-même double, la radiation la plus faible étant du côté du rouge. La distance des deux composantes est extrêmement petite et elles sont difficiles à séparer parce que leur distance excède à peine leur largeur. Leur intervalle peut être évalué à $1,5.10^{-6}$, environ $\frac{1}{700}$ de la distance des deux raies du sodium.

Les deux raies jaunes ne sont pas très faciles à séparer; nous avons dû employer l'appareil dispersif complet, avec deux prismes à sulfure de carbone; grâce à la grande dispersion obtenue, nous avons pu examiner séparément ces deux radiations.

La radiation $\lambda = 0^{\mu},57907$ est composée d'une radiation principale et d'une plus faible, de longueur d'onde un peu plus petite; la différence des longueurs d'onde est

$$\frac{\lambda'-\lambda}{\lambda} = -22,5.10^{-6};$$

la radiation $\lambda = 0^{\mu},57696$ est elle-même double, mais la composante la plus faible a la plus grande longueur d'onde; la distance des composantes est à peu près trois fois plus petite que pour l'autre raie

$$\frac{\lambda'-\lambda}{\lambda} = 8,3.10^{-6}.$$

Les tubes à vapeur de mercure sont d'un emploi très commode à cause de la facilité avec laquelle ce métal se vaporise. Les radiations émises permettent d'obtenir des

interférences avec de très grandes différences de marche, à condition que la température du tube ne dépasse pas une certaine limite. Cette condition est surtout nécessaire pour les raies jaunes; lorsque le tube à mercure est trop chaud, ces raies s'élargissent, s'affaiblissent et finissent par disparaître presque complètement.

L'emploi du mercure dans les tubes sans électrodes exige quelques précautions; à la température à laquelle le verre se laisse facilement traverser par l'effluve, la tension de la vapeur de mercure est beaucoup trop grande. Il faut donc pouvoir régler séparément le température du verre et la tension de vapeur. Il suffit pour cela que le tube porte un prolongement recourbé sortant de l'étuve, que l'on maintiendra à une température convenable. Dans ces conditions, on obtient une lumière très brillante, formée des mêmes radiations que celle des tubes de M. Michelson et dont la constitution serait vraisemblablement la même.

Cadmium (vapeur métallique dans un tube de M. Michelson).

La *raie rouge,* simple d'après les expériences de M. Michelson, ne nous a jamais montré de dédoublement.

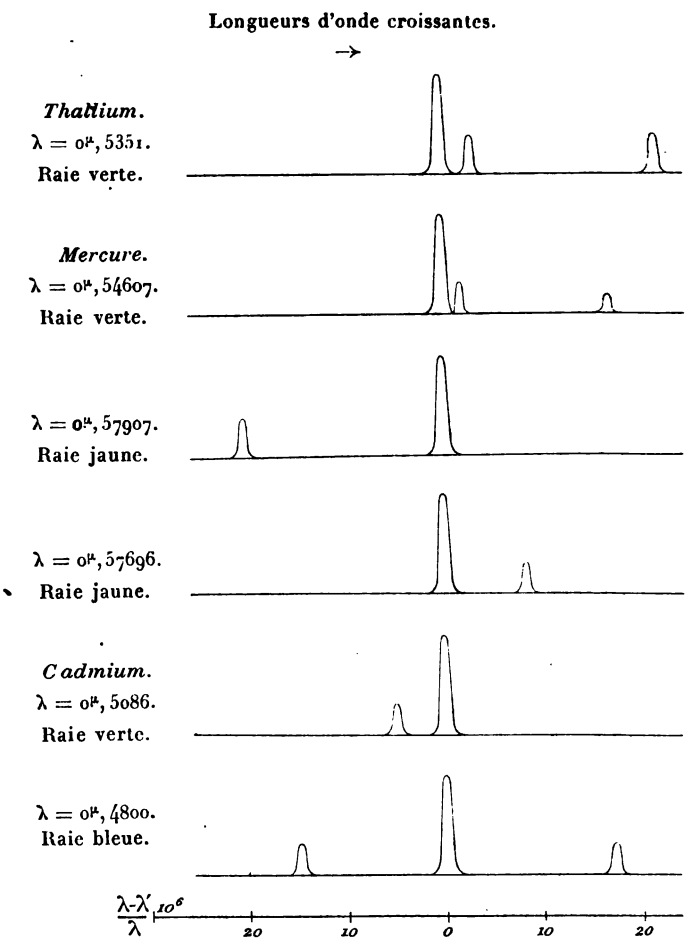
La *raie verte* est double; la composante principale est accompagnée d'une faible radiation de plus petite longueur d'onde; la distance des deux composantes est donnée par

$$\frac{\lambda' - \lambda}{\lambda} = -5.10^{-6}.$$

La *raie bleue* est triple. Pour une épaisseur de la lame d'air de 4^{mm}, on voit apparaître deux raies faibles : l'une à l'intérieur; l'autre à l'extérieur de chaque anneau brillant. Ces deux radiations paraissent égales en intensité et équidistantes de la radiation principale. Pour une épaisseur de $7^{mm},2$, les anneaux correspondant aux deux petites composantes viennent se confondre au milieu de l'intervalle

qui sépare les anneaux principaux. La raie bleue est donc composée d'une raie centrale accompagnée de deux radia-

Fig. 4.



La distance à cette échelle des deux raies du sodium serait 2m.

tions beaucoup plus faibles, égales et équidistantes de la radiation principale. La distance de cette dernière à cha-

cune des petites raies est

$$\frac{\lambda' - \lambda}{\lambda} = \pm 17.10^{-6}.$$

Quelques-unes des conclusions qui précèdent diffèrent sensiblement de celles que M. Michelson a données comme résultats de ses belles recherches sur la visibilité des franges. Mais il ne faut pas oublier que la connaissance exacte de la courbe de visibilité ne suffit pas pour déterminer complètement la composition de la lumière que l'on étudie. Étant donnée une courbe de visibilité, on peut faire une infinité d'hypothèses sur la constitution de la lumière employée; en particulier, si l'on suppose l'existence de deux raies inégales, il est impossible de dire laquelle est située du côté du rouge. La même indétermination subsisterait avec tous les appareils qui ne font intervenir que deux ondes interférentes. Au contraire, dans notre appareil, chaque radiation est directement visible, l'on peut juger de son éclat, et lui assigner sa véritable place dans le spectre. La constitution des raies que nous venons d'indiquer conduirait à des courbes de visibilité sensiblement identiques à celles qui résultent des observations de M. Michelson; nos expériences, loin d'être en désaccord avec elles, les confirment pleinement.

La *fig.* 4 donne la répartition des radiations dans les raies étudiées ci-dessus.

On peut, à l'aide d'autres sources que les tubes à vapeurs métalliques, obtenir des radiations assez exactement monochromatiques pour donner des interférences à grandes différences de marche. Nous nous proposons d'examiner quelques-unes de ces sources et de donner ultérieurement les résultats de cette étude.

VII. — Production des interférences par une lame de verre.

Les anneaux que nous avons utilisés, en les produisant par une lame d'*air* à faces argentées, peuvent être produits dans les mêmes conditions par une lame transparente quelconque à faces parallèles, par exemple par une lame de verre argentée sur ses deux faces.

Soit e l'épaisseur, uniforme, de la lame, n son indice. Un point du champ est défini par l'angle d'incidence i, auquel correspond dans le verre l'angle r. La différence de marche correspondante est

$$\Delta = 2ne\cos r,$$

avec $i = nr$, puisque les angles i et r sont petits. L'expression de Δ peut s'écrire

$$\Delta = 2ne - ner^2 = 2ne - e\frac{i^2}{n}.$$

Les lois des diamètres des anneaux sont les mêmes que pour une lame d'air ($n = 1$), mais si l'on passe du cas de l'air au cas du milieu d'indice n, l'épaisseur restant la même, la valeur de Δ qui correspond à $i = 0$ se trouve multipliée par n, en même temps que les diamètres des anneaux sont multipliés par $\sqrt{n}$. Donc une lame de verre donne des anneaux d'ordre plus élevé et moins serrés que ceux d'une lame d'air de même épaisseur.

Lorsque la lumière n'est pas homogène, Δ n'a plus exactement la même valeur pour toutes les radiations, n étant fonction de λ; la dispersion a pour effet d'accroître très légèrement la séparation des divers systèmes d'anneaux. La valeur de la différence de marche exprimée en longueurs d'onde, correspondant à la partie centrale ($i = 0$), est

$$m = \frac{\Delta}{\lambda} = 2e\frac{n}{\lambda}.$$

d'où

$$-\frac{dm}{d\lambda} = \frac{m}{\lambda}\left(1 - \frac{\lambda}{n}\frac{dn}{d\lambda}\right).$$

Le second terme de la parenthèse, $-\frac{\lambda}{n}\frac{dn}{d\lambda}$, correspond à la dispersion du verre. $\frac{dn}{d\lambda}$ étant négatif, ce terme est *positif,* et la dispersion a pour effet d'accroître $-\frac{dm}{d\lambda}$, et, par suite, d'augmenter la séparation des divers systèmes d'anneaux. Mais cet accroissement est presque insignifiant; dans le cas du crown et pour la partie moyenne du spectre, $-\frac{\lambda}{n}\frac{dn}{d\lambda} = 0,02$, et l'on voit que ce terme est presque négligeable devant l'unité.

Si l'on fait abstraction de ce léger effet de la dispersion, on peut dire qu'une lame de verre donne la même séparation des anneaux qu'une lame d'air ayant la même épaisseur optique.

Étant donné un appareil à lame d'air d'épaisseur e, si l'on veut obtenir la même séparation des anneaux avec une lame de verre, il faudra lui donner l'épaisseur $\frac{e}{n}$, et les anneaux de la lame de verre seront moins serrés que ceux de la lame d'air, pour cette double raison que la lame de verre est moins épaisse et qu'elle a un indice plus élevé; il est facile de voir que la substitution du verre à l'air a eu pour effet de multiplier par n les diamètres des anneaux.

Une lame de verre argentée sur ses deux faces peut donc servir d'appareil spectroscopique, avec cet avantage sur la lame d'air, que pour le même pouvoir dispersif les diamètres des anneaux sont plus grands. Toutefois les minces couches d'argent sont sensiblement moins réfléchissantes du côté verre que du côté air; aussi la partie brillante des anneaux est-elle moins déliée avec une lame de verre qu'avec une lame d'air. En outre, on ne peut pas faire varier l'épaisseur d'une lame de verre par des procédés

simples, et cette variation est indispensable pour faire l'étude spectroscopique complète d'une radiation. Malgré cela, une lame de verre doublement argentée peut donner de très beaux anneaux et conduire à la séparation de radiations très voisines. Nous avons fait construire par M. Jobin un petit appareil qui peut être considéré comme un *modèle de démonstration* de notre spectroscope interférentiel: c'est une lame de verre de 3^{mm} d'épaisseur à faces rigoureusement planes et parallèles; elle est argentée sur ses deux faces, et placée dans une monture entre deux glaces qui mettent les argentures à l'abri de toute altération. Avec la lumière du thallium, cette lame donne un très beau système d'anneaux (numéro d'ordre 18000 environ); chaque anneau est très nettement double, ce qui démontre que la radiation du thallium est double. On séparerait encore nettement deux radiations deux fois plus voisines que celles du thallium, c'est-à-dire dont la distance serait à peu près en valeur relative $\frac{1}{100}$ de celle des raies D; le pouvoir dispersif de ce petit appareil est par suite du même ordre que celui des meilleurs spectroscopes à réseaux ou à prismes (1).

Il n'est même pas nécessaire qu'une lame à faces parallèles soit argentée sur ses deux faces pour donner des anneaux bien visibles par transmission; on peut voir les anneaux lorsque l'une seule des faces est argentée, mais ils perdent alors l'aspect particulier aux anneaux de lames argentées, le pouvoir réflecteur d'une face étant extrêmement réduit. Une conséquence de l'existence de ces anneaux est que chacune des lames de verre qui limitent la lame d'air du spectroscope interférentiel doit être à faces planes mais non parallèles, sans quoi chacune d'elles donnerait (même pour une épaisseur de 1^{cm}) son système d'anneaux qui viendraient se mêler avec ceux du système principal

(1) *Voir* MASCART, *Traité d'Optique*, t. III, p. 565.

produit par la lame d'air, et troubler par suite l'aspect de ceux-ci. Dans l'appareil que nous avons construit, chaque lame est limitée par deux faces planes faisant un angle de 1′.

Enfin, même lorsqu'aucune des faces n'est argentée, on obtient des anneaux observables par transmission; les anneaux sont beaucoup plus beaux dans ce cas en observant par réflexion; ce sont les anneaux, connus depuis longtemps, des lames isotropes à faces parallèles; grâce aux lumières très homogènes fournies par les vapeurs métalliques rendues lumineuses par la décharge d'induction, ces anneaux sont très facilement observables même avec des lames dont l'épaisseur dépasse 1^{cm} (1).

VIII. — Résumé.

La méthode de spectroscopie que nous venons d'exposer repose, comme celle de M. Michelson, sur l'observation des franges d'ordre élevé; elle en diffère par cette circonstance que les ondes interférentes, au lieu d'être au nombre de deux seulement, sont en nombre infini, ce qui rapproche les phénomènes que nous observons de ceux que donne un réseau. Supposons, pour fixer les idées, que l'on étudie une lumière formée de deux radiations simples d'éclat différent, dont la distance soit seulement $\frac{1}{100}$ de celle des raies

(1) Ce fait peut donner une idée de la facilité avec laquelle on obtient des interférences à grande différence de marche. Il n'est même pas nécessaire pour apercevoir des anneaux que le parallélisme des faces soit bien rigoureux, pourvu que l'on ait soin de projeter sur la lame une image de la source, de façon à n'utiliser qu'une très petite région de la lame. L'observation de ces anneaux pourrait fournir aux constructeurs un moyen extrêmement précis de vérifier l'uniformité d'épaisseur d'une lame épaisse; en la déplaçant dans son propre plan, les anneaux resteront invariables si l'épaisseur est uniforme; ils s'élargiront ou se rétréciront selon que l'épaisseur au point éclairé devient plus grande ou plus petite (on peut ainsi apprécier des variations d'épaisseur de moins de $\frac{1}{20}$ de μ).

du sodium. Dans la méthode de M. Michelson, cette complexité de la source se traduira par une diminution progressive de la visibilité des franges à mesure que l'on élèvera leur numéro d'ordre; cette visibilité va en diminuant jusqu'au numéro d'ordre 50 000, et jusque-là il sera sans doute impossible de dire si le phénomène est dû à une double raie ou simplement à une raie élargie; puis la visibilité augmentera de nouveau et l'on sera ainsi averti que la raie est réellement double, mais il sera impossible de dire si la raie la plus brillante est la plus ou la moins réfrangible. Dans notre méthode, dès la 20000e frange, il y aura dédoublement des anneaux et l'on sera averti que la raie est double, non par une série d'aspects successifs, mais par un seul aspect du phénomène. Chaque radiation est séparément visible à la place qu'elle occupe dans le spectre, comme on la verrait avec un spectroscope. Notre méthode permet en outre une mesure facile de la distance des composantes d'une raie.

Comme preuve de l'assertion précédemment émise, citons l'expérience suivante : un spectre solaire est projeté sur une fente qui n'en laisse passer qu'une région très étroite; la lumière ainsi transmise sert à éclairer le spectroscope interférentiel réglé à la manière ordinaire. Si la portion du spectre que laisse passer la fente contient une ou plusieurs raies noires, on voit apparaître dans le système d'anneaux un égal nombre de systèmes d'anneaux sombres. Nous nous bornerons pour le moment à signaler cette expérience qui montre que la méthode est applicable à l'étude des raies noires du spectre solaire, et sur laquelle nous aurons à revenir plus tard.

SUR LES CONDITIONS DE FORMATION DES CARBURES ALCALINS, DES CARBURES ALCALINO-TERREUX ET DU CARBURE DE MAGNÉSIUM;

PAR M. HENRI MOISSAN.

Nous avons pu préparer au four électrique un grand nombre de carbures définis et cristallisés (1) en réduisant les oxydes ou les carbonates métalliques par le charbon. Certains, tels que les carbures alcalins, ne peuvent pas s'obtenir par ce procédé. Il nous a semblé intéressant de rechercher pourquoi ces méthodes de préparation ne s'appliquaient pas à cette série de composés.

Dans son Mémoire *Sur une nouvelle classe de radicaux métalliques,* M. Berthelot (2) a signalé l'existence des composés C^2HNa et C^2Na^2, qui s'obtiennent par l'action d'une chaleur plus ou moins élevée sur du sodium maintenu dans une atmosphère d'acétylène. Le corps C^2Na^2 ainsi formé est le carbure de sodium, analogue par l'ensemble de ses propriétés au carbure de calcium que j'ai préparé avec facilité au four électrique et qui a été le point de départ de l'industrie de l'acétylène.

Carbure de potassium. — M. Berthelot a préparé le composé par l'action de l'acétylène au rouge sombre sur le métal alcalin.

Lorsqu'on chauffe au four électrique un mélange de carbonate de potassium et de charbon ($CO^3K^2 + 2C$) avec un courant de 900 ampères et 45 volts, on obtient,

(1) H. MOISSAN, *Le four électrique*, p. 284.

(2) BERTHELOT, *Sur une nouvelle classe de radicaux métalliques composés* (*Ann. de Ch. et de Ph.*, 4e série, t. IX, p. 385).

comme résidu, une substance noire pulvérulente, constituée par du carbone à peu près pur, ne renfermant que des traces de métal alcalin et ne produisant pas de dégagement gazeux au contact de l'eau. Avec un courant aussi intense, il ne se forme pas de carbure de potassium.

Dans une deuxième expérience, nous avons chauffé au four électrique, dans un tube de charbon fermé à l'une de ses extrémités, le mélange de flux noir et de charbon qui est employé pour la préparation du potassium. La durée de la chauffe a été de huit minutes, et le courant, plus faible que précédemment, était de 45 volts et 350 ampères. Après refroidissement, le produit, retiré du tube, était en poudre grossière. Quelques parcelles présentaient même l'aspect fondu, et la masse, jetée dans l'eau, produisait de suite un dégagement gazeux. Si cette matière noire est simplement humectée d'eau, elle devient incandescente et fournit un gaz brûlant avec une flamme rouge violacée. Quelques fragments produisent même une faible explosion. Traitée par l'eau dans un tube rempli de mercure, elle donne lieu à un faible dégagement gazeux. Le résidu noir est formé de charbon, et l'eau filtrée a pris une teinte jaunâtre. Cette solution est très alcaline et renferme une petite quantité de carbonate et de cyanure.

Le gaz dégagé est formé d'un peu d'azote, d'hydrogène et d'acétylène. Deux analyses nous ont donné les chiffres de 70 et 66,6 pour 100 d'acétylène. Le dégagement gazeux est très faible, et la quantité de carbure de potassium produite dans ces conditions est très petite. Ces premières expériences nous démontrent que la température du four électrique est beaucoup trop élevée pour qu'il soit possible d'y préparer le carbure de potassium.

D'autre part, nous avons remarqué que le potassium métallique était attaqué lentement à froid et à la pression ordinaire par le gaz acétylène. Si l'expérience est assez prolongée, l'attaque peut même se faire d'une façon com-

plète. Dans une expérience, nous avons placé un fragment de potassium dans le haut d'un tube de $0^{m},50$ de long, fermé à son extrémité supérieure. Ce tube avait été rempli de gaz acétylène et disposé sur la cuve à mercure. Dès le deuxième jour, on a constaté que le niveau du mercure s'élevait d'une façon sensible. L'absorption s'est continuée lentement, et nous avons mis fin à l'expérience quarante-neuf jours plus tard.

L'appareil renfermait au début $12^{cc},5$ de gaz acétylène à 0° et 760^{mm}. Après l'expérience, le volume restant était de $8^{cc},35$ contenant $4^{cc},48$ d'hydrogène (le tout ramené à 0° et à 760^{mm}). Le volume d'acétylène absorbé était donc de $8^{cc},65$. Il est sensiblement le double de celui de l'hydrogène produit, ce qui découle de l'équation suivante

$$\frac{C^2H^2}{2\,V.} + K = C^2HK + \frac{H}{1\,V.}.$$

On obtient ainsi, à froid, un produit blanc (1) peu adhérent au tube et qui se décompose de suite au contact de l'eau froide, en fournissant de l'acétylène pur. Le volume de gaz, recueilli dans ces conditions, a été de 7^{cc}, ce qui est un peu inférieur à la quantité théorique. Cette légère différence est due à la polymérisation d'une petite quantité d'acétylène.

Ainsi, à froid, par l'action du potassium sur l'acétylène, on obtient le composé C^2HK ou acétylène potassé, déjà

(1) Le composé transparent, qui se produit par la réaction du potassium sur l'acétylène à froid, possède tout d'abord, lorsqu'on le regarde à la loupe, une couleur bleue dans les portions qui se trouvent au contact du métal. Cette teinte disparaît au fur et à mesure que la transformation du potassium se produit. On doit rapprocher ce phénomène de la coloration bleue que prend le chlorure de potassium au rouge en présence de la vapeur de potassium, coloration mentionnée par M. Le Roux (*Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1022) et qui semble résulter d'une diffusion du métal.

indiqué par M. Berthelot, et intermédiaire entre l'acétylène C^2H^2 et le carbure C^2K^2.

Carbure de sodium. — La réduction du carbonate de sodium par le charbon sous l'action d'un courant intense (1000 ampères, 70 volts) n'a pas donné de carbure. Au contraire, en chauffant dans un creuset fermé, disposé dans un tube de charbon, un mélange de soude et de charbon de sucre avec un courant plus faible (350 ampères, 45 volts), on a obtenu une poudre noire fournissant, au contact de l'eau froide, un faible dégagement d'acétylène.

L'absorption du gaz acétylène par le sodium à froid est beaucoup plus lente qu'avec le potassium. Elle est presque nulle (1).

A cause de cette faible absorption, nous avons modifié l'expérience de la façon suivante : on fait un tube scellé avec du sodium et de l'acétylène liquide bien sec, puis on l'abandonne à la température du laboratoire. Au début, l'action est assez lente; mais, après plusieurs jours, le sodium se ternit et se recouvre d'une couche d'un blanc jaunâtre dont l'épaisseur augmente sans cesse. Enfin la transformation du métal se fait totalement. Le tube, fortement refroidi, a été ensuite ouvert, et les gaz ont été recueillis au moyen de la trompe à mercure. Au milieu de l'acétylène en excès, il nous a été facile de séparer de l'hydrogène libre. Le produit, d'un blanc jaunâtre, qui remplace le sodium, a été analysé de la façon suivante : un poids donné de ce composé est détruit par l'eau, et l'acétylène recueilli est mesuré, puis analysé pour être bien certain de sa pureté. Le sodium est dosé par un ti-

(1) La formation plus facile de l'acétylène potassé explique pourquoi M. Berthelot a rencontré des traces d'acétylène dans l'hydrogène produit par la décomposition de l'eau au contact du potassium tandis qu'il n'en a pas trouvé dans l'hydrogène obtenu au moyen du sodium.

trage alcalimétrique de la soude formée. Le composé ainsi obtenu à froid répond à la formule C^2HNa. C'est donc encore le composé intermédiaire entre l'acétylène et le carbure, l'acétylène sodé, qui se produit tout d'abord.

Il n'est pas indispensable d'employer, dans cette préparation, l'acétylène liquide; la même réaction peut être faite à la température ordinaire avec le gaz acétylène comprimé. La vitesse de la réaction paraît être fonction de la pression.

Ainsi que nous le faisions remarquer plus haut, la combinaison du sodium et de l'acétylène ne se produit que difficilement à la pression ordinaire, et elle exige plusieurs mois pour être sensible. Sous une pression d'une atmosphère, la combinaison est moins lente, et, si l'on chauffe légèrement, même sous pression réduite, l'attaque se fait avec plus de rapidité. Vers 50°, elle est déjà très nette, et nous avons pu transformer complètement un petit fragment de sodium en composé C^2HNa en le maintenant au contact de l'acétylène, pendant quinze jours, à la température de $+70°$.

Dissociation du composé C^2HNa. — Le corps blanc de formule C^2HNa, obtenu par l'action de l'acétylène à froid sur le sodium, a été placé dans un tube de verre de Bohême, fermé à l'une de ses extrémités et relié à une trompe à mercure. Si l'on chauffe ce composé C^2HNa dans le vide, on le voit brunir et il se dégage tout d'abord du gaz acétylène pur.

En continuant à chauffer, la teinte du produit devient plus foncée et, en même temps que l'acétylène se dégage, il se condense, dans la partie froide du tube, une petite quantité de carbures et hydrogène liquides. En arrêtant alors l'expérience, avant toute déformation du tube de verre, le produit solide qui reste comme résidu, donne au contact de l'eau froide un dégagement d'acétylène pur. C'est le carbure de sodium de M. Berthelot, de formule

C^2Na^2. Si, au lieu de décomposer ce produit par l'eau, on continue à le chauffer dans le vide jusqu'au rouge, il ne se produit plus de dégagement; il reste du carbone noir au fond du tube (1), et l'on voit un anneau brillant de sodium métallique venir se condenser au-dessus de la partie chauffée.

Par une élévation de température, qui atteint à peine le point de ramollissement du verre de Bohême, le carbure de sodium, dans le vide, est donc décomposé en charbon et en sodium; le fait nous explique l'insuccès de nos expériences sur la réduction de la soude ou du carbonate de sodium par le charbon. La température du four électrique est beaucoup trop élevée pour que le carbure de sodium puisse exister dans ces conditions.

Les expériences précédentes peuvent être représentées par les deux équations suivantes :

$$2\,C^2NaH = C^2H^2 + C^2Na^2,$$
$$C^2Na^2 = C^2 + Na^2.$$

Carbure de lithium. — Nous avons déjà fait remarquer, à propos de la préparation du carbure de lithium, que, même avec un courant de 350 ampères et 50 volts, il ne fallait pas chauffer plus de dix minutes, sans quoi il ne restait que du graphite au fond du tube de charbon dans lequel se fait l'expérience. La température de cette préparation présente une grande importance au point de vue du rendement en carbure. Le composé du lithium se dissocie, en effet, plus facilement par la chaleur que le carbure de calcium. La température de décomposition du carbure de lithium est intermédiaire entre celle du carbure de sodium et celles des carbures alcalino-terreux.

(1) Nous avons constaté, après l'expérience, que cette poudre était formée de carbone pur. Elle ne fournissait plus de dégagement gazeux au contact de l'eau.

Carbure de calcium. — Un certain nombre d'expériences nous ont démontré que, dans le four électrique, le carbure de calcium peut être décomposé lorsqu'on emploie des courants d'une grande intensité :

1° Lorsque nous avons préparé de petites quantités de carbure de calcium avec des courants de 1200 ampères et 60 volts, il nous est arrivé, si l'expérience dure dix minutes, d'obtenir un résidu formé de graphite pulvérulent, ne contenant plus que des traces de carbure de calcium.

Il n'y a pas eu volatilisation du composé, car le carbone en poudre est resté dans le creuset. Il est plus vraisemblable de penser que l'on se trouve en présence d'une dissociation du carbure, le calcium distillant avec facilité et le carbone pulvérulent restant comme résidu.

2° Dans des expériences faites au moyen du tube froid de Deville et qui avaient pour but d'étudier la condensation de la vapeur de carbone, nous n'avons jamais obtenu de condensation de carbure de calcium. Si l'on chauffe en effet, dans le four électrique, du carbure de calcium fondu, on ne retrouve sur le tube de cuivre, traversé par un courant d'eau froide, que de la poussière de graphite, de la chaux pulvérulente et du calcium; ce dernier, au contact de l'eau, dégage de l'hydrogène dont la pureté a été vérifiée par une analyse eudiométrique.

Comme les carbures de sodium et de lithium, mais à une température beaucoup plus élevée, le carbure de calcium peut donc se décomposer en métal et en carbone.

Carbure de magnésium. — En chauffant, avec précaution, de la poudre de magnésium dans un courant de gaz acétylène (réaction indiquée par M. Berthelot), on obtient un carbure de magnésium impur, mélangé de charbon, mais fournissant nettement, au contact de l'eau froide, du gaz acétylène.

Ce carbure de magnésium a été disposé dans un double creuset de graphite pur et chauffé dans un tube de charbon fermé à l'une de ses extrémités (600 ampères, 60 volts).

Durée de l'expérience : six minutes. Après refroidissement, la matière noire, retirée du creuset, ne donnait aucun dégagement gazeux au contact de l'eau. Le carbure de magnésium avait été totalement décomposé sous l'action de cette température élevée. Cette expérience nous explique pourquoi nous avons pu fondre la magnésie et l'amener à l'état liquide dans des creusets de charbon sans qu'il y ait réduction de cet oxyde. A la température de fusion de la magnésie, le carbure de calcium ne peut plus exister.

Conclusions. — En résumé, par l'action du gaz acétylène à froid ou par l'action de l'acétylène liquide, avec ou sans pression, on peut obtenir les composés intermédiaires ou acétylènes sodés et potassés à l'état de pureté, C^2KH et C^2NaH.

Par une élévation de température, ces corps peuvent se décomposer : ils produisent un dégagement d'acétylène et ils laissent, comme résidu, les carbures C^2K^2 et C^2Na^2.

Par une élévation plus grande de la température, ces carbures sont dissociés en métal et en carbone. Le phénomène est identique bien qu'il se produise à une température plus élevée pour les carbures alcalino-terreux. Il en est de même pour le carbure de magnésium.

La stabilité de ces carbures, pour des variations de plus en plus grandes de température, ira donc en croissant des métaux alcalins aux métaux alcalino-terreux.

Ces expériences établissent que les carbures de potassium, de sodium et de magnésium ne peuvent pas être produits à la température du four électrique.

SUR LES PROPRIÉTÉS DE L'ALUMINIUM;

PAR M. ALFRED DITTE.

L'aluminium a été pendant longtemps considéré comme un métal tout à fait remarquable par la résistance qu'il paraît opposer à la plupart des agents chimiques; et ce-

pendant cette résistance n'existe pas. Si, dans la magistrale étude qu'il lui a consacrée, H. Sainte-Claire Deville l'a regardé comme inaltérable à l'air, comme inattaquable par les acides autres que l'acide chlorhydrique, et par la plupart des matières salines, cela tient uniquement à ce que les chaleurs de formation de l'alumine et de ses sels n'avaient pas encore été déterminées. S'il les avait connues, elles se seraient immédiatement montrées à son esprit comme incompatibles avec les propriétés que l'aluminium semblait posséder, elles l'auraient certainement conduit à reconnaître le fait étonnant d'un métal dont les propriétés véritables n'ont presque rien de commun avec celles qui paraissent lui appartenir.

En effet, l'aluminium dégageant en s'oxydant $+393^{Cal}$, soit 131 par atome d'oxygène, doit nécessairement décomposer l'eau froide, et il la décompose en réalité; mais comme cette décomposition ne peut avoir lieu qu'en produisant de l'alumine et de l'hydrogène, et que ces deux substances sont capables de se déposer à la surface du métal en le recouvrant d'une couche mince, continue et imperméable, le contact de l'aluminium avec l'eau est presque instantanément supprimé et la réaction s'arrête aussitôt. J'ai montré (*Comptes rendus*, t. CX, p. 783) qu'elle continue de se produire quand on empêche l'enduit protecteur de se former. Il suffit, pour obtenir ce résultat, d'opérer à l'ébullition et d'ajouter à l'eau un sel soluble d'alumine : d'une part, les bulles de vapeur qui se forment au sein du liquide entraînent l'hydrogène, qui ne peut plus alors se déposer en couche continue; d'autre part, le sel d'aluminium introduit dissout l'alumine au fur et à mesure de sa production, tout en ne dégageant qu'une quantité de chaleur insignifiante: le métal, demeurant en contact avec l'eau, la décompose en dégageant de l'hydrogène et l'action continue jusqu'à ce que le sel auxiliaire employé, devenant saturé d'alumine, celle-ci puisse se dé-

poser de nouveau et recouvrir l'aluminium. Celui-ci décompose donc bien réellement l'eau et son inaction apparente est due à un accident particulier, le dépôt d'un enduit imperméable qui se forme immédiatement sur la surface métallique.

C'est un phénomène du même ordre, avec un enduit d'une autre nature, qui rend l'aluminium en apparence inaltérable par les acides étendus. Le métal, qui décompose l'eau pure, doit nécessairement la décomposer encore en présence d'un acide capable de dissoudre l'alumine et de l'empêcher de se déposer; mais alors c'est l'hydrogène, ou un autre gaz, qui vient faire obstacle en adhérant avec énergie à la surface du métal et qui supprime d'une façon presque complète son contact avec le liquide environnant. J'ai examiné le cas pour les acides sulfurique et azotique (*Comptes rendus,* t. CX, p. 573, 782) et j'ai montré que des liquides dont l'action paraît nulle dissolvent réellement l'aluminium, plus ou moins vite, et en totalité, quand, par l'action du vide ou autrement, on empêche le gaz, produit de la réaction, de se fixer à la surface du métal. J'ai fait voir, en même temps, que ce dernier, réputé sans action sur les sulfates et sur les azotates métalliques, les décompose, au contraire, aisément, et cela conformément aux indications thermochimiques, quand on supprime les obstacles qui s'opposent mécaniquement au contact de l'aluminium avec les solutions des sels considérés.

Or, ces enduits protecteurs, grâce auxquels les acides sulfurique et azotique paraissent sans action, se produisent aussi avec les autres acides et masquent l'altérabilité du métal en la remplaçant par une inaltérabilité apparente. Les acides acétique, tartrique, citrique, oxalique, etc. semblent bien, au premier abord, ne pas dissoudre l'aluminium, mais, en observant avec soin ce qui se passe, on s'aperçoit bientôt qu'au contraire une action chimique se manifeste dès qu'on immerge le métal dans le liquide

acide, puis qu'elle s'arrête au bout d'un temps très court, aussitôt la lame métallique recouverte d'une couche gazeuse continue qui lui adhère fortement. On peut, du reste, se débarrasser de ce gaz à l'aide des procédés qui réussissent avec les acides sulfurique et azotique, soit en opérant dans le vide, soit de toute autre façon, et alors l'action se continue, plus ou moins lente, jusqu'à dissolution complète de l'aluminium. On peut donc dire, d'une manière générale, que tous les acides étendus le dissolvent, quoique tous, sauf l'acide chlorhydrique, paraissent n'avoir pas d'action sur lui.

Avec les dissolutions salines, l'aluminium donne lieu à des phénomènes non moins remarquables : j'ai rappelé plus haut comment les sulfates et les azotates sont décomposés ; si nous passons aux chlorures, on admet que toutes leurs dissolutions sont précipitées par l'aluminium, à l'exception de celles des chlorures alcalins et alcalino-terreux. Or, un de ces chlorures, le sel marin par exemple, pourrait donner du chlorure d'aluminium, de la soude et de l'hydrogène, avec dégagement de chaleur :

$$(1)\quad \left\{ \begin{array}{l} Al^2 + 6\,NaCl\ \text{diss.} + 3\,H^2O \\ \quad = Al^2Cl^6\ \text{diss.} + 3\,Na^2O\ \text{diss.} + 3\,H^2 : + 157{,}3. \end{array} \right.$$

Mais comme la soude et le chlorure d'aluminium dissous peuvent, à leur tour, donner lieu à une double décomposition exothermique :

$$(2)\quad Al^2Cl^6\ \text{diss.} + 3\,Na^2O\ \text{diss.} = Al^2O^3 + 6\,NaCl\ \text{diss.} + 28{,}7,$$

il en résulte que, si l'on plonge une lame d'aluminium dans une solution de sel marin, les choses reviennent à l'action du métal sur l'eau, réaction qui, malgré son exothermicité considérable, est immédiatement arrêtée par le dépôt d'une couche d'alumine que le chlorure de sodium ne dissout pas. Et, grâce au dépôt d'alumine d'un côté, à celui d'hydrogène de l'autre, l'aluminium, qui devrait

attaquer énergiquement les dissolutions de sel marin comme les acides étendus, puisqu'il est oxydable par l'eau pure, demeure inaltéré, en apparence, dans les unes comme dans les autres de ces dissolutions.

Mais il n'en sera plus ainsi quand on mélangera les deux liqueurs, une de sel marin avec une d'acide acétique, par exemple; l'acide, en effet, neutralise, au fur et à mesure de sa formation, la soude qui provient de la réaction (1) : la décomposition du chlorure d'aluminium par cette soude ne peut donc plus avoir lieu, et l'acétate de soude qui se produit est, de son côté, sans action sur le sel marin; dans un tel mélange, l'hydrogène n'adhère que peu à la surface de l'aluminium, de sorte qu'on le voit se dégager avec lenteur en même temps que le métal se dissout. Il suffit d'ajouter à une solution salée, dans laquelle l'aluminium demeurera inaltéré, quelques gouttes d'acide acétique pour que le dégagement d'hydrogène commence, et il se continue lentement tant que l'acide n'est pas saturé. Quand la réaction s'arrête, l'addition d'un peu d'acide acétique fait recommencer le dégagement d'hydrogène.

Naturellement, tout acide autre que l'acide acétique se comporte de la même manière en présence du sel marin; tels sont les acides tartrique, citrique, oxalique, etc. Leurs dissolutions n'agissent pas, à froid, sur l'aluminium, mais, additionnées de sel marin, elles donnent lieu à un dégagement continu d'hydrogène. La production de ce gaz est toujours lente; elle est plus rapide avec tel acide qu'avec tel autre, par exemple avec l'acide citrique qu'avec l'acide tartrique, et ce fait tient à l'adhérence plus ou moins énergique que l'hydrogène contracte avec le métal, au milieu des diverses liqueurs; à mesure que la lame se dépolit davantage en se dissolvant, cette adhérence diminue et le dégagement de gaz devient plus rapide; et, toujours pour la même raison, la réaction est plus facile quand on opère dans le vide, où la formation de la couche gazeuse est

d'autant plus difficile que la pression devient moindre.

Les sels acides capables de saturer la soude que donnerait la décomposition du sel marin, conformément à l'équation (1), se comportent comme des acides libres : une solution de crème de tartre paraît tout à fait indifférente à l'égard d'une lame d'aluminium que l'on y plonge ; vient-on à lui ajouter du sel marin, le métal est attaqué lentement en dégageant de l'hydrogène ; le bioxalate de potasse se conduit comme le bitartrate, et, tandis que les dissolutions de ces corps sont, comme celles du chlorure de sodium, sans action apparente sur l'aluminium, il suffit de les mélanger entre elles pour que le métal se dissolve en dégageant de l'hydrogène.

Le sel marin peut d'ailleurs être remplacé soit par le chlorure de potassium, soit par un bromure ou un iodure alcalins, les réactions analogues à (1), desquelles peuvent résulter un alcali avec du bromure ou de l'iodure d'aluminium, étant fortement exothermiques ; quel que soit celui de ces sels qu'on mélangera avec un acide libre ou un sel acide capables de saturer l'alcali formé, l'aluminium sera attaqué par le mélange ; la réaction sera toujours lente à froid, d'autant plus que l'hydrogène adhérera avec plus ou moins de facilité à la surface métallique ; elle pourra même, et c'est le cas avec les iodures alcalins, ne se produire que dans une atmosphère réduite à quelques millimètres de pression, si l'adhérence de la couche de gaz est considérable, et les choses se passeront alors comme elles ont lieu avec les acides étendus purs.

Les sels alcalino-terreux, que l'on regarde, eux aussi, comme n'agissant pas sur l'aluminium, se trouvent exactement dans le même cas que les sels alcalins ; le chlorure de calcium donnerait

$$2\,Al + 3\,CaCl^2\ \text{diss.} + 3\,H^2O = Al^2Cl^6\ \text{diss.} + 3\,CaO\ \text{diss.} + 3\,H^2 + 145{,}8.$$

Le chlorure de magnésium dégagerait $137^{Cal},9$ dans les

mêmes circonstances, et il suffit d'ajouter à ces dissolutions un acide capable de saturer la chaux et la magnésie à mesure qu'elles se produisent, pour observer l'attaque de l'aluminium, avec dégagement d'hydrogène, tant que l'acide ajouté n'est pas entièrement transformé en sel soluble de chaux ou de magnésie.

Parmi les matières salines, les carbonates alcalins sont à signaler d'une façon toute particulière, car leurs dissolutions ont sur l'aluminium une action énergique, même à froid; elles attaquent le métal presque aussi rapidement que le font les alcalis caustiques, en dégageant de l'hydrogène : avec le carbonate de soude, par exemple, la quantité de chaleur mise en jeu est considérable :

$$\begin{aligned} Al^2 + 2\,CO^3Na^2\ \text{diss.} + 4\,H^2O = {} & Al^2O^3, Na^2O\ \text{diss.} \\ & + 2\,CO^2, Na^2O, H^2O\ \text{diss.} \\ & + 3\,H^2, + (164^{Cal}, 6 + q) \end{aligned}$$

(q étant la chaleur de formation de l'aluminate de soude dissous, à partir de la soude dissoute et de l'alumine hydratée) le gaz dégagé est de l'hydrogène pur, l'acide carbonique qui résulte de la décomposition du carbonate neutre passant immédiatement, au contact d'un excès de ce dernier, à l'état de bicarbonate alcalin. La réaction s'arrête d'ailleurs quand la liqueur ne contient plus que du bicarbonate; il ne saurait, en effet, exister de l'acide carbonique libre en présence d'aluminate de soude, puisque les expériences de H. Sainte-Claire Deville ont établi qu'un courant de ce gaz décompose l'aluminate alcalin en régénérant du carbonate et donnant un dépôt d'alumine dense et grenue. Aussi, quand une solution de carbonate de soude a cessé de dissoudre l'aluminium, après s'être transformée en aluminate et en bicarbonate de sodium, il suffit de chauffer la liqueur limpide pour la voir se troubler en donnant un précipité d'alumine. Celui-ci résulte de l'action de l'aluminate alcalin sur l'acide carbonique libre qui provient de la dissociation du bicarbonate dissous sous

l'influence de la chaleur. Comme, de son côté, le bicarbonate de soude ne saurait être décomposé par l'aluminium sans donner de l'acide carbonique libre, il en résulte que, tandis que le carbonate neutre de soude attaque énergiquement le métal, celui-ci doit rester indéfiniment inaltéré dans une dissolution de bicarbonate, et il est aisé de constater par l'expérience qu'il en est bien ainsi.

Wöhler a annoncé que l'aluminium n'est pas altéré par une dissolution concentrée d'ammoniaque, qu'il l'est lentement par l'ammoniaque très étendue, avec formation d'un peu d'alumine qui se dissout partiellement dans la liqueur, et que la réaction s'arrête au bout de peu de temps, le métal restant couvert d'un enduit noir. Le calcul thermique montre cependant qu'une liqueur ammoniacale quelconque doit dissoudre l'aluminium aussi bien qu'une dissolution de potasse ou de soude, car on a

$$Al^2 + (AzH^4)^2O \text{ diss.} + 3H^2O = Al^2O^3, (AzH^4)^2O \text{ diss.} + 3H^2 + [186 + q]$$

(q étant la quantité de chaleur que l'alumine hydratée dégage en se dissolvant dans une liqueur ammoniacale pour former un aluminate plus ou moins dissocié) : c'est bien ce que l'expérience a vérifié. Avec de l'aluminium impur, le seul dont Wöhler ait jamais disposé, l'attaque est lente et, comme l'illustre savant l'a observé, le métal se recouvre bientôt d'un enduit foncé, mélange de fer, de silicium et d'autres impuretés. Ce mélange, sur lequel l'ammoniaque n'a pas d'action, protège mécaniquement l'aluminium contre toute attaque du liquide alcalin. Quand le métal est pur, au contraire, il est immédiatement attaqué par l'ammoniaque étendue ou concentrée, et de l'hydrogène se dégage pendant que l'alumine produite se dissout dans la liqueur, qui reste limpide et transparente; mais, au bout de quelque temps, le dégagement de gaz se ralentit, et peu à peu le métal se recouvre d'une couche mince, légèrement jaunâtre, dure, très adhérente à la surface, et

cette couche ne tarde pas à supprimer entièrement tout contact entre le liquide et le métal, qui, dès lors, n'est plus attaqué ; la dissolution ammoniacale d'alumine, qui renferme de l'aluminate d'ammoniaque plus ou moins décomposé, ne tarde d'ailleurs pas à se troubler et à déposer, contre les parois du vase qui la contient, un enduit adhérent de l'hydrate cristallisé Al^2O^3, $3H^2O$. La formation de cet hydrate a lieu, sous l'influence de petites quantités d'acide carbonique de l'atmosphère, ou d'alumine gélatineuse, par le mécanisme que j'ai indiqué (*Comptes rendus*, t.CXVI, p. 183, 386) à propos des aluminates de potasse et de soude.

En définitive, l'aluminium n'est pas un métal inaltérable, et, loin de résister à la plupart des agents chimiques, il subit leur action avec facilité, conformément à la nature thermochimique de ses combinaisons ; mais il est remarquable par l'opposition frappante qui existe entre ses qualités réelles et ses propriétés apparentes. Grâce à la facilité extrême avec laquelle il se recouvre de couches protectrices gazeuses ou solides, il n'y a entre lui et les liquides dans lesquels on le plonge qu'un contact extrêmement imparfait, si bien que, dans les conditions habituelles, ceux-ci ne réagissent qu'avec une lenteur excessive et paraissent n'avoir pas d'action. H. Sainte-Claire Deville avait pressenti ces phénomènes quand, après avoir examiné l'action de l'aluminium plus ou moins pur sur les sels de cuivre, il écrivait dans son livre sur l'*Aluminium* (p. 37) : « Il y a peut-être là un phénomène de passivité singulière d'où résultent toutes les propriétés utiles du métal, mais il me serait impossible de donner ici des explications sur un point de théorie qui est encore à peine ébauché ». Cependant la dissolution du métal est très sensible dans un grand nombre de circonstances, toutes les fois, par exemple, qu'il se trouve en présence d'une liqueur renfermant du sel marin ou un sel analogue en même temps

qu'un acide libre ou un sel acide; et là encore la sagacité pénétrante de H. Deville l'avait conduit à deviner une partie de la vérité : « On doit supposer que de très petites quantités d'aluminium se convertissent en alumine insoluble sous l'influence des aliments et des condiments en même temps salés ou vinaigrés, mais, d'après mes propres expériences, ces pertes sont toujours négligeables. » (L'*Aluminium*, p. 148). En réalité, l'alumine ne reste pas insoluble; elle se change en acétate, et la dissolution du métal dans certaines liqueurs froides, et surtout chaudes, ne peut pas être négligée. Ainsi une solution aqueuse, renfermant 5 centièmes d'acide acétique cristallisable et autant de sel marin ou d'un autre sel haloïde analogue, dissout activement l'aluminium, dès 50°, avec dégagement d'hydrogène, et il en est de même encore si l'on remplace l'acide acétique libre par un des sels acides, crème de tartre, sel d'oseille, etc. dont nous avons parlé. Comme les sels d'alumine n'ont pas d'influence appréciable sur l'économie, il n'y a pas d'accidents toxiques à redouter, mais l'usure des vases d'aluminium peut devenir assez rapide quand ils contiennent des liquides à la fois acides et salés. Elle se manifeste tout particulièrement avec les carbonates alcalins dont l'emploi est si habituel pour nettoyer les ustensiles de ménage qui ont été en contact avec des matières grasses et qui ne peuvent guère être utilisés dans les cas de vases en aluminium. En effet, une solution à 1 pour 100 de carbonate de soude attaque ces vases lentement à froid, plus vivement vers 50° et plus rapidement encore vers la température d'ébullition; à plus forte raison, l'attaque serait-elle très intense avec des solutions concentrées de carbonate. D'autre part, le dégraissage des ustensiles culinaires ne peut se faire à l'eau de savon, car les dissolutions savonneuses contiennent toujours, soit des alcalis ou des carbonates alcalins en excès provenant de la fabrication, soit des substances alcalines devenues libres à la suite de la

dissociation par l'eau des sels que les acides gras forment avec la potasse et la soude. Aussi les dissolutions de savon attaquent-elles l'aluminium à froid, et bien plus facilement quand elles sont chaudes, en dégageant de l'hydrogène, et cela d'autant mieux qu'elles sont plus concentrées.

En dernière analyse, l'aluminium est attaqué d'une manière plus ou moins profonde, dès que, l'enduit protecteur habituel ayant disparu en partie ou en totalité, le métal se trouve en contact avec les liquides qu'il renferme. Dans ses applications à la fabrication de vases culinaires, d'objets destinés à l'équipement de nos soldats, il y a donc lieu de se préoccuper des altérations plus ou moins intenses que ce métal est susceptible d'éprouver.

CRYOSCOPIE DE PRÉCISION; APPLICATION A QUELQUES DISSOLUTIONS AQUEUSES;

PAR M. F.-M. RAOULT,
Correspondant de l'Institut,
Doyen de la Faculté des Sciences de Grenoble.

Les méthodes actuellement en usage pour déterminer le point de congélation d'une dissolution aqueuse dérivent toutes de celle de Rüdorff, qui se pratique comme il suit.

On refroidit lentement la dissolution en l'agitant continuellement, après y avoir placé un thermomètre sensible. Lorsqu'elle est descendue de quelques degrés au-dessous de sa température de congélation normale, on y introduit une parcelle de glace. Aussitôt la surfusion cesse et le thermomètre remonte en un point où il reste quelque temps stationnaire. La température qu'il indique alors est la température apparente de congélation de la dissolution considérée. Elle est d'autant plus approchée de la température vraie de congélation que la proportion de glace formée est plus faible et que la température de la dissolu-

tion, au moment de l'observation, est plus complètement en équilibre avec celle de l'enceinte.

L'*abaissement* du point de congélation d'une dissolution est la différence entre le point de congélation de cette dissolution et celui de l'eau pure, trouvé de la même manière.

Cet abaissement peut être obtenu avec un degré d'approximation beaucoup plus grand que chacun des deux points dont il est la différence. Si, en effet, on prend soin de déterminer les points de congélation de la dissolution et de l'eau pure, à peu de moments d'intervalle et dans les mêmes conditions (c'est-à-dire avec le même appareil, à la même température du réfrigérant, avec le même degré de surfusion, etc.), il y a de grandes chances pour que les erreurs commises soient sensiblement les mêmes dans les deux cas et disparaissent dans la différence.

Dès le début de mes recherches, je me suis appliqué à opérer de cette manière et j'ai cru parvenir ainsi à mesurer les abaissements avec une approximation d'un centième de degré (*Annales de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. II, p. 93; 1884). Ce degré d'approximation, qui semblait alors un peu exagéré, n'est pourtant pas suffisant pour élucider complètement, à l'aide de la cryoscopie, les questions si intéressantes qui se rapportent à l'état des corps dans les dissolutions extrêmement étendues; aussi, plusieurs expérimentateurs ont-ils, depuis plusieurs années, cherché à en obtenir un plus grand encore. Ce n'est toutefois qu'à partir de 1892 que des progrès sérieux ont été réalisés dans cette voie. Voici, par ordre de date, les travaux publiés à ce sujet, depuis cette époque :

Raoult, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, p. 268; 1892.

Jones, *Philosophical Magazine*, décembre 1893, p. 465.

Loomis, *The physical Review*, novembre et décembre 1893; p. 199.

Wildermann, *Zeitsch. f. physikalische Chemie*, t. XV, p. 3; 1894.

NERNST et ABEGG, *Zeitsch. f. phys. Chem.*, t. XV, p. 681; 1894.

ABEGG, *Zeitsch. f. phys. Chem.*, t. XX, p. 207; 1896.

PONSOT, *Annales de Chim. et de Phys.*, janvier 1897, p. 111.

RAOULT, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 8 juin, 28 septembre, 26 octobre 1896; 20 avril, 26 avril, 15 novembre 1897.

La plupart de ces auteurs pensent avoir réussi à déterminer les abaissements du point de congélation des dissolutions aqueuses très étendues, avec une approximation de quelques dix-millièmes de degré; mais, en présence des divergences notables qui se manifestent déjà sur la troisième décimale, on est obligé de reconnaître que beaucoup d'entre eux se sont mépris sur le degré de précision de leurs méthodes. Une étude expérimentale et méthodique des causes d'erreur, inhérentes aux expériences cryoscopiques, pouvait seule permettre de porter un jugement sur la valeur relative des méthodes employées et des résultats obtenus : je l'ai entreprise.

Des erreurs peuvent provenir du thermomètre, de l'agitateur, de la surfusion, de la température de l'enceinte, de l'air dissous, etc. Quelle est leur importance? Comment et jusqu'à quel point peut-on les corriger ou les éviter? C'est ce que nous allons examiner d'abord.

DU THERMOMÈTRE.

Le thermomètre étant la pièce essentielle de tout appareil cryoscopique, je vais tout d'abord donner quelques détails sur les thermomètres que j'emploie et sur ma manière de les observer.

Graduation du thermomètre. — Les thermomètres dont j'ai fait usage sont toujours des thermomètres à mercure, gradués sur tige et ne comprenant que quelques degrés. Ils ont, pour la plupart, été construits par Baudin. Avant

de les employer, j'ai toujours eu soin de dresser, pour chacun d'eux, une Table de correction, tout au moins pour les parties voisines de zéro. J'ai eu, pour cela, recours aux méthodes connues.

J'ai, en outre, déterminé la valeur du degré centigrade en divisions (c'est-à-dire le nombre de divisions correspondant à 1 degré centigrade), en comparant les indications du thermomètre étudié avec celles d'un bon thermomètre étalon construit par Baudin. Cette opération est indispensable pour les recherches où l'on veut une complète exactitude. Il n'est pas rare, en effet, de rencontrer des thermomètres cryoscopiques, fournis par de bons constructeurs, dont le degré marqué sur la tige est erroné de 1 pour 100.

Influence de la température de l'air sur les indications du thermomètre. — Dans les expériences cryoscopiques, il y a toujours une partie de la tige du thermomètre qui n'est pas immergée dans le liquide dont on veut connaître la température. Il en résulte que la température observée est toujours plus ou moins influencée par la température de l'air. Toutefois, dans la détermination des abaissements du point de congélation, cette cause d'erreur peut généralement être rendue négligeable. Il suffit, pour cela, d'opérer dans une salle au nord, où la température varie très peu dans le courant de la journée, et de déterminer la température de congélation de la dissolution et celle de l'eau pure, à peu de moments d'intervalle. Dans ces conditions, l'erreur est sensiblement la même dans les deux cas et disparaît, en grande partie, dans la différence. Elle s'élimine plus complètement encore si l'on prend, pour température de congélation de l'eau, la moyenne des résultats obtenus dans deux déterminations du zéro, faites l'une avant et l'autre après l'expérience sur la dissolution. C'est ce que l'on doit faire toutes les fois que l'on veut atteindre à une exactitude aussi grande que possible. Ce procédé a d'ailleurs l'avantage d'éliminer, en grande partie, les erreurs dues à la variation de la pression atmo-

sphérique et au déplacement accidentel du zéro pendant l'expérience.

Il est bon de remarquer que, malgré cette précaution, l'erreur due à l'incomplète immersion de la tige ne disparaît jamais complètement. Si la dissolution se congèle à — C, la colonne de mercure émergente est plus courte que dans l'eau à zéro de la longueur C. Il y a donc une longueur C de mercure qui ne subit pas, comme le reste de la colonne, la dilatation due à la température de l'air. Par suite, la température indiquée par le thermomètre, pour la congélation de la dissolution, est trop basse de

$$\frac{(T - t)C}{6480}$$

(T étant la température de l'air et t celle de la dissolution). Cette quantité, pour $T = 20°$, $t = 0°$ et $C = 1°$, atteint $0°,003$, valeur relativement importante. Mais il importe de remarquer que, si la température de l'air reste constante, cette erreur est proportionnelle aux abaissements du point de congélation, de sorte qu'elle ne cause aucune gêne dans la manifestation des lois qui s'y rapportent. On pourrait faire la correction ; mais, comme elle est quelque peu incertaine, le mieux est de rendre cette erreur aussi faible que possible, en opérant dans une pièce froide, dont la température T diffère peu de celle t de la dissolution à son point de congélation.

Influence de la pression sur les indications du thermomètre. — La position du mercure dans la tige du thermomètre ne dépend pas seulement de la température, elle dépend aussi de la pression qui s'exerce sur les parois du réservoir. La pression intérieure, produite par la colonne de mercure soulevée dans la tige, varie avec la hauteur de cette colonne, c'est-à-dire avec la température, mais il n'en résulte pas d'erreur, puisqu'il a été tenu compte de cet effet dans la détermination de la valeur du degré cen-

tigrade en divisions. Il en est tout autrement de la pression extérieure.

Pour déterminer expérimentalement l'effet de la variation de la pression extérieure, je place verticalement le réservoir du thermomètre dans un flacon rempli de glace fondante; je mets ce flacon en communication avec une machine pneumatique; je fais un vide de plus en plus avancé et j'observe les positions du mercure correspondant à différentes pressions. On trouve ainsi que l'effet est sensiblement proportionnel à la pression et que, pour un thermomètre dont le centième de degré correspond à une longueur de $0^{mm},5$, une variation de pression de 1^{mm} de mercure produit, sur la colonne mercurielle, à peu près le même effet qu'une variation de $0^{o},0002$.

Il y a donc lieu, dans les expériences de haute précision, de tenir compte des variations de la pression atmosphérique. En outre, il faut veiller à ce que le thermomètre soit plongé d'une égale quantité dans tous les liquides dont on veut mesurer la température.

Déplacement du zéro. — On sait que, si le thermomètre est laissé en repos, le zéro s'élève pendant plusieurs années, régulièrement et suivant une courbe de forme parabolique. J'ai constaté que, si le thermomètre est soumis à des chocs ou à des ébranlements divers, le zéro s'élève avec une vitesse beaucoup plus grande. Or, on sait que, pour éviter les erreurs provenant de l'inertie du thermomètre, on a pris l'habitude de soumettre cet instrument à des vibrations continues pendant la période des observations; le zéro peut donc s'y déplacer brusquement et bien plus qu'on ne le suppose.

Il peut se produire, en outre, des *variations accidentelles* du zéro, qui correspondent à *des résidus de déformation du réservoir* résultant soit de la température, soit de la pression. Le zéro d'un thermomètre, qui a longtemps séjourné dans la glace, peut monter de plusieurs

millièmes de degré pendant une seule journée passée à la température de $+20°$. Il peut monter également de plusieurs millièmes de degré lorsque, la température restant absolument la même, le thermomètre, longtemps conservé dans la position verticale, passe une journée dans la position horizontale. Inversement, le zéro baisse quand on détermine un accroissement de la pression intérieure, soit en faisant tourner le thermomètre très rapidement autour de son axe, soit en lui communiquant un mouvement de fronde. L'effet est d'autant plus marqué que le mouvement est plus rapide et plus prolongé. La grandeur de ces variations dépend de la nature du verre et de son degré de recuit, il dépend aussi de la grandeur et de la durée des influences qui les produisent; de sorte qu'il est fort difficile de les calculer et d'en corriger les résultats.

Je parviens à en diminuer notablement l'importance en prenant soin de *suspendre verticalement le thermomètre dans une glacière,* pendant tout le temps qu'il n'est pas employé dans le cryoscope; mais je les élimine plus complètement encore en opérant par la méthode des observations alternées; c'est-à-dire en prenant, dans chaque cas, pour température de congélation de l'eau, la moyenne des nombres trouvés immédiatement avant et après chaque expérience faite sur une dissolution.

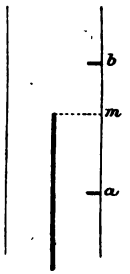
Quoi qu'on fasse cependant, ces variations accidentelles du zéro ne peuvent jamais être évitées tout à fait et, à elles seules, elles s'opposent à ce que l'on puisse mesurer l'abaissement du point de congélation avec une approximation de plus de $\frac{2}{10000}$ de degré.

Lecture du thermomètre. — Les thermomètres cryoscopiques doivent toujours être observés au moyen d'une lunette. Avec un peu d'habitude, on arrive à apprécier assez sûrement le dixième de division à l'œil; mais, au moyen d'une disposition très simple, il est possible d'obtenir une approximation incomparablement plus grande.

Il suffit, pour cela, de faire varier l'inclinaison de la lunette de quantités très petites et exactement mesurées au moyen d'une vis micrométrique.

A cet effet, la tête de vis, qui sert à faire varier l'inclinaison de la lunette sur la verticale, est munie d'un cercle divisé; de sorte que la tangente de l'angle d'inclinaison varie proportionnellement au nombre de tours qu'on fait faire à cette vis. La lunette étant horizontale, on l'amène à un niveau tel que le réticule horizontal occupe à peu près le milieu de la division dans laquelle se trouve le ménisque; puis on l'incline lentement en tournant la vis micrométrique, jusqu'à ce que le réticule vienne se superposer successivement au trait inférieur a, au ménisque m, et enfin au trait supérieur b (*fig.* 1). Si n est le nombre

Fig. 1.



des degrés de circonférence parcourus par la tête de vis, pour faire passer le réticule de a en m; si N est le nombre de degrés de circonférence parcourus pour le faire passer de a en b, on a évidemment

$$\frac{am}{ab} = \frac{n}{N}.$$

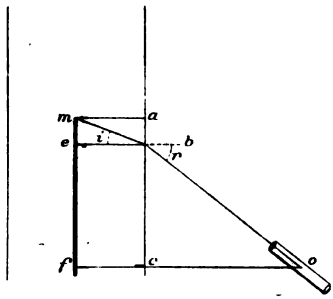
Je me suis assuré que ce procédé donne, pour le rapport des intervalles compris entre plusieurs traits voisins, le même nombre que celui qu'on obtient à l'aide de la machine à diviser. La méthode est donc irréprochable, quand

elle s'applique à la mesure de l'écartement des traits consécutifs gravés sur la tige du thermomètre. Elle cesse d'être aussi correcte quand on l'applique à la mesure de la fraction de division qui sépare le ménisque d'un trait voisin. On va voir, toutefois, que, si l'axe de rotation de la lunette est à plus de 30^{cm} du thermomètre, l'erreur commise est complètement négligeable.

Soient :

m le ménisque de la colonne mercurielle mf (*fig.* 2);
ac la face antérieure de la tige du thermomètre;
mbo le rayon lumineux envoyé dans la lunette o par le ménisque m;
i l'angle d'incidence;
r l'angle de réfraction;
fc le rayon géométrique de la tige du thermomètre;
co la distance du thermomètre à l'axe de rotation de la lunette.

Fig. 2.



La hauteur *réelle* du ménisque m au-dessus du trait gravé c est ac, c'est-à-dire $ab + bc$.

La hauteur *apparente* de m au-dessus de c est bc seulement.

Le triangle mab donne

$$ab = am \times \text{tang}\, i = fc \times \text{tang}\, i.$$

Le triangle *boc* donne de son côté

$$bc = co \times \text{tang} r.$$

Il en résulte

$$\frac{ab}{bc} = \frac{fc}{co} \times \frac{\text{tang} i}{\text{tang} r}.$$

Or $\frac{\text{tang} i}{\text{tang} r} < 1$. Si donc on remplace ce rapport par l'unité, le second membre de cette équation augmente et il en résulte

$$\frac{ab}{bc} < \frac{fc}{co}$$

ou

$$\frac{ab}{bc + ab} < \frac{fc}{co + fc},$$

c'est-à-dire que l'erreur relative $\frac{ab}{bc + ab}$ ou $\frac{ab}{ac}$, commise dans la mesure de la distance verticale entre le ménisque *m* et le trait gravé *c* placé au-dessous, est inférieure au rapport qui existe entre le rayon de la tige du thermomètre et la distance de la colonne mercurielle à l'axe de rotation *o* de la lunette.

Si donc le rayon *fc* de la tige du thermomètre est de 3^{mm}, et si sa distance à l'axe de rotation de la lunette est de 300^{mm}, l'erreur relative est inférieure à $\frac{1}{100}$. On peut donc, par ce procédé très pratique, mesurer l'écart entre le ménisque et le trait gravé le plus voisin, et, par suite, le rapport entre cet écart et l'intervalle des deux traits qui comprennent le ménisque, à un centième près.

Je vais maintenant décrire l'appareil cryoscopique dont j'ai fait usage.

Les pièces essentielles de cet appareil sont : le réfrigérant, l'éprouvette cryoscopique, l'agitateur.

DU RÉFRIGÉRANT.

Le réfrigérant est constitué par un seau en verre B (*fig.* 3) de 15^{cm} de diamètre et de 25^{cm} de hauteur, her-

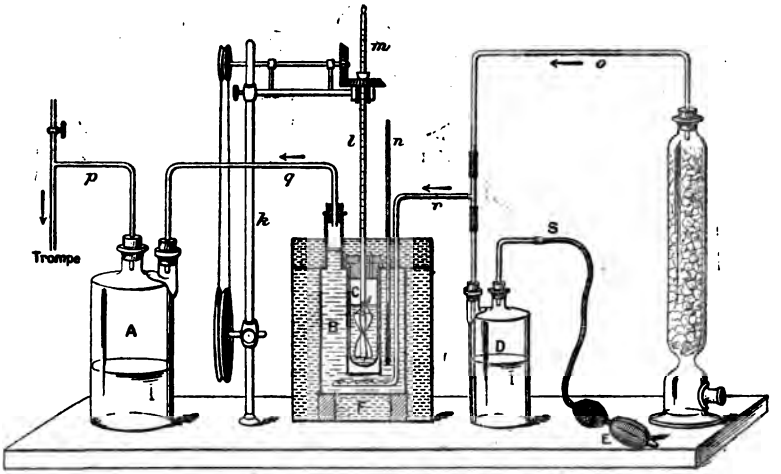
métiquement bouché par un couvercle en cuivre. Ce couvercle porte un moufle de même métal, de 5^{cm} de diamètre, qui descend presque jusqu'au fond du seau et qui est destiné à recevoir l'éprouvette cryoscopique C. L'étanchéité est assurée par un mélange de gélatine et de glycérine employé à l'état de fusion. Ce vase B est rempli d'éther. Dans cet éther on peut, au moyen d'une aspiration faite en *p* par une trompe, faire passer un courant d'air sec. L'air entrant par le tube *o* traverse le tube de laiton *r* et débouche dans l'éther par les petits trous dont la partie horizontale, roulée en cercle, est criblée. En réglant la vitesse du courant d'air, on peut refroidir l'éther plus ou moins fortement. On peut aussi le réchauffer en y faisant arriver un courant d'éther à la température de la salle, provenant d'un flacon voisin D. Il suffit, pour cela, d'insuffler de l'air dans ce flacon D, au moyen d'une poire en caoutchouc E. L'éther en excès, qui s'extravase du réfrigérant B, est reçu dans un flacon A. On peut ainsi, à volonté, refroidir ou réchauffer le réfrigérant et le maintenir exactement à une température déterminée comprise entre la température de la salle et 15° au-dessous de zéro.

Quand le flacon tubulé D contenant l'éther en réserve est épuisé, on le remplace par un autre flacon plein qui a été préparé d'avance. La substitution de l'un à l'autre s'effectue en quelques secondes et sans répandre aucune odeur.

Pour un même courant d'air, le refroidissement est d'autant plus rapide, la dépense en éther est d'autant moindre et la température d'autant plus facile à fixer que le réfrigérant est plus complètement isolé au point de vue calorifique. Pour obtenir cet isolement, j'ai placé le réfrigérant dans un bocal en verre un peu plus grand, que j'ai entouré d'une peau de mouton et de plusieurs doubles d'un feutre très épais. Le dessus du réfrigérant est également recouvert de plusieurs couches protectrices de même nature. L'ensemble de ces enveloppes isolantes est repré-

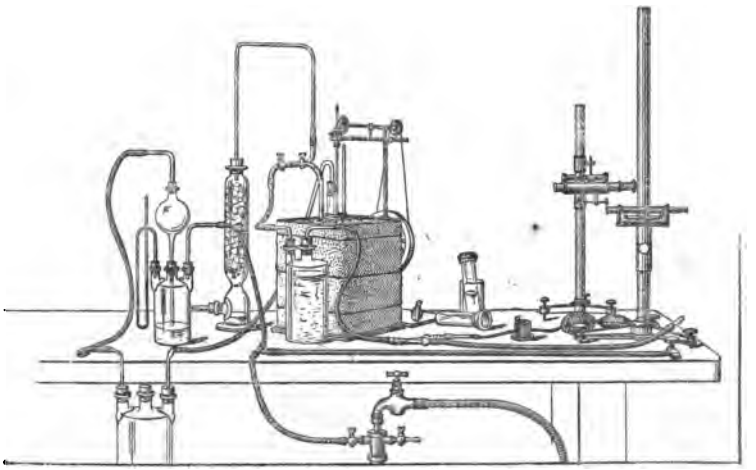
senté, dans le dessin, par un espace pointillé F (*fig.* 3).

Fig. 3.



Cryoscope à éther et à agitateur rotatif. (Échelle de $0^m,06$ par mètre.)

Fig. 3 *bis*.



Cryoscope de M. Raoult.

Les tubes en caoutchouc vulcanisé qui servent à relier

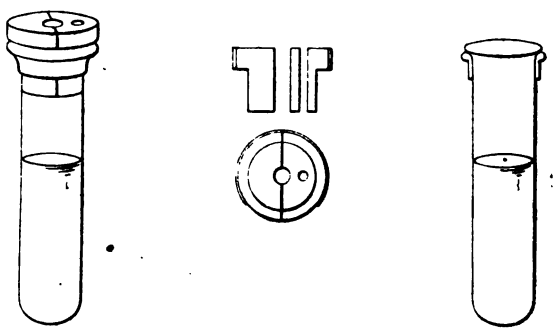
les diverses parties de l'appareil ne sont pas altérés par l'éther.

Primitivement (*Comptes rendus* du 8 février 1892), au lieu d'éther, j'employais du sulfure de carbone à cause de son bas prix; mais alors les trous d'arrivée de l'air dans le fond du réfrigérant se bouchaient quelquefois, surtout si l'on négligeait de dessécher l'air complètement. Avec l'éther, cet inconvénient ne se produit jamais. L'éther du commerce est parfaitement suffisant pour cet usage. On n'en consomme pas plus de 1^{lit} par journée de travail de dix heures.

DE L'ÉPROUVETTE CRYOSCOPIQUE.

Le liquide (eau ou dissolution) dont on veut déterminer le point de congélation est placé dans un vase à fond arrondi, ayant la forme d'une éprouvette à gaz à bords évasés et appelé *éprouvette cryoscopique* (*fig.* 4). Les

Fig. 4.



Éprouvette cryoscopique munie de son bouchon.

Bouchon de l'éprouvette cryoscopique.

Éprouvette cryoscopique munie d'un collier en caoutchouc.

éprouvettes cryoscopiques que j'emploie ordinairement sont en verre soufflé. Elles ont $1^{mm},3$ d'épaisseur, 170^{mm} de longueur et 45^{mm} de diamètre. Elles sont munies d'un

collier de caoutchouc qui permet de les assujettir dans le moufle du réfrigérant. Elles y sont maintenues dans une position verticale et centrale par trois ressorts fixés à une bague de laiton qui existe à l'intérieur du moufle. Un trait circulaire, gravé sur chaque éprouvette à 8^{cm} du bord et correspondant à peu près à un volume de 125^{cc}, indique le niveau jusqu'où il faut verser les liquides.

Fermeture de l'éprouvette cryoscopique. — Dès qu'une éprouvette cryoscopique, chargée d'une quantité convenable de liquide, est mise en place dans le réfrigérant, on y introduit un thermomètre très sensible, muni d'un agitateur hélicoïdal en toile de platine, que nous décrirons bientôt. On la bouche alors aussi complètement que possible, en vue d'éliminer à l'influence de l'air extérieur. On se sert, pour cela, d'un long bouchon de liège fendu longitudinalement suivant son diamètre et percé, en son centre, d'une ouverture qui livre passage à la tige du thermomètre. Les deux moitiés de ce bouchon sont réunies, vers le haut, par un ressort. L'une de ces moitiés est percée, parallèlement à l'axe, d'une ouverture intérieurement revêtue d'une gaine de verre. Elle sert à l'introduction de la parcelle de glace qui doit faire cesser la surfusion. Elle est ordinairement bouchée par un long cylindre de liège.

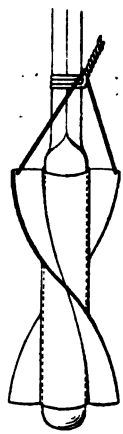
Enfin, pour parfaire la fermeture de l'éprouvette, on couvre le bouchon par six larges disques en drap épais, fendus jusqu'à un trou central dans lequel la tige du thermomètre passe à frottement.

De l'amorceur. — Pour amorcer la congélation, c'est-à-dire pour faire cesser la surfusion, je me sers habituellement d'un tube capillaire en verre, dans lequel une petite quantité d'eau, retenue par capillarité, se trouve congelée. Ce tube, en attendant l'usage, est conservé dans un tube à essai enveloppé d'un mélange réfrigérant.

De l'agitateur. — L'agitateur ordinaire, à mouvement vertical alternatif, présente de sérieux inconvénients. Il

est insuffisant parce qu'il n'empêche pas les paillettes de glace de se séparer du liquide et de s'accumuler à la surface; il est dangereux, parce que sa tige, constamment mouillée et alternativement en contact avec le liquide et avec l'atmosphère, favorise considérablement l'action perturbatrice de l'air extérieur. Je l'ai donc remplacé par un agitateur rotatif à très large surface. Cet agitateur rotatif est constitué par une hélice en toile de platine qui entoure le réservoir du thermomètre et qui tourne en même temps

Fig. 5.



Réservoir du thermomètre
muni de l'agitateur hélicoïdal.

que lui. Pour construire cette hélice, je commence par faire, avec de la toile de platine, un manchon cylindrique muni de deux ailettes dirigées suivant deux génératrices opposées; après quoi, je tords légèrement le manchon autour de son axe. Cela fait, je soude à la partie supérieure une anse en fil de platine qui servira à l'accrocher à la base de la tige du thermomètre. A cet effet, la tige du thermomètre est entourée, à sa partie inférieure, d'un fil de platine un peu raide (diamètre $= o^{mm}, 5$) qui en fait

trois fois le tour et dont les extrémités libres, tordues ensemble, forment une petite corde métallique de 1^{cm} de longueur, que l'on relève en forme de crochet. C'est à ce crochet que l'on attache l'anse du manchon. Le réservoir du thermomètre, muni du manchon à ailettes hélicoïdales, se présente alors sous l'aspect indiqué dans la figure ci-contre (*fig.* 5).

Quand le thermomètre, muni de ce manchon à ailettes, tourne autour de son axe avec une vitesse de 3 à 5 tours par seconde, l'agitation est très énergique, dans le sens horizontal aussi bien que dans le sens vertical, et remarquablement efficace.

Mode de suspension du thermomètre-agitateur. — Pour supporter le thermomètre et lui communiquer un mouvement de rotation, on a disposé au-dessus de l'éprouvette cryoscopique et à une hauteur convenable (environ 30^{cm}) une petite roue dentée horizontale, percée d'une ouverture centrale. Le réservoir du thermomètre ayant été introduit, de haut en bas, à travers cette ouverture, on le munit du manchon en toile de platine, comme il vient d'être dit; puis on le descend dans le liquide contenu dans l'éprouvette cryoscopique. On fixe le thermomètre dans l'ouverture de la roue dentée au moyen d'un bouchon de caoutchouc, dans lequel sa tige est retenue à frottement dur. On bouche enfin l'éprouvette cryoscopique avec le bouchon fendu et les disques de drap superposés, dont nous avons parlé.

Cette roue dentée horizontale, qui supporte le thermomètre, est mise en mouvement par une roue d'angle, qui reçoit elle-même son mouvement d'une petite turbine. Le support *k* de ce système de roues dentées est assez robuste pour n'éprouver que de faibles vibrations. Ces petits ébranlements sont d'ailleurs utiles. Grâce à eux, le mercure du thermomètre ne se déplace jamais par saccades et il prend, à chaque instant et d'emblée, sa position normale.

On règle la vitesse de l'agitateur, soit au moyen d'un robinet qui commande l'arrivée de l'eau dans la turbine, soit au moyen d'un frein. Des dispositions de détail, qu'il serait trop long d'indiquer ici, permettent d'arrêter le mouvement à tout instant et d'orienter l'échelle du thermomètre convenablement pour la lecture, sans que l'observateur soit obligé de se déplacer.

Deux fils à plomb, placés dans deux plans rectangulaires passant par le thermomètre, permettent de s'assurer de la verticalité de celui-ci.

CONDUITE DES EXPÉRIENCES.

Le moment est maintenant venu de dire comment je procède pour déterminer l'abaissement du point de congélation d'une dissolution aqueuse, à l'aide de l'appareil dont je viens de décrire la forme et les dimensions.

En général, et *à moins qu'il n'y ait des raisons particulières pour agir autrement,* j'opère de la manière suivante. J'en expliquerai plus loin les motifs.

Point de congélation de l'eau. — Il faut tout d'abord déterminer le point de congélation de l'eau pure. Pour cela, je prends une des éprouvettes cryoscopiques précédemment décrites; j'y verse 125^{cc} d'eau pure, non privée d'air. Je la bouche avec un gros bouchon de caoutchouc lisse, propre et sec, et je l'introduis dans un vase rempli d'un mélange de glace et d'eau, où elle se refroidit à zéro.

En même temps, je fais passer un courant d'air sec dans l'éther du réfrigérant en vue de le refroidir. Lorsque sa température s'est abaissée à 5° ou 6° au-dessous de zéro, je retire de la glace l'éprouvette cryoscopique contenant l'eau refroidie à zéro, je l'essuie avec du papier buvard et je l'introduis dans le moufle du réfrigérant.

Cela fait, on passe, de haut en bas, le réservoir du thermomètre à travers l'ouverture de la roue dentée horizon-

tale. On y adapte le manchon à ailettes en toile de platine décrit plus haut, après l'avoir préalablement lavé et flambé. On descend le système dans l'éprouvette cryoscopique et l'on introduit, sans appuyer, le bouchon conique dont le sommet de la tige est muni, dans l'ouverture de cette roue. On bouche l'éprouvette cryoscopique avec le bouchon fendu, qu'on a préalablement bien nettoyé. On couvre avec les six rondelles de drap superposées; on s'assure que la tige du thermomètre est bien verticale; enfin on fait tourner le thermomètre autour de son axe, en mettant le système des roues dentées en mouvement à l'aide d'une turbine. Au début et pour éviter que la surfusion cesse spontanément, on fait tourner le thermomètre à une vitesse modérée.

Quand la surfusion de l'eau a atteint $0^{\circ},5$, on réchauffe rapidement le réfrigérant, en y faisant passer un courant d'éther dont la température est supérieure à $+10^{\circ}$. On a soin, de temps en temps, d'y produire un fort courant d'air pour en bien mélanger les différentes parties. On imprime au thermomètre-agitateur une vitesse de rotation de 5 tours par seconde, et l'on maintient exactement cette vitesse tant que dure l'expérience. On ralentit le courant d'air et on le règle de manière à amener l'éther à une température inférieure de $0^{\circ},1$ au point de congélation de l'eau. On maintient cette température constante, à deux ou trois centièmes de degré près, jusqu'à la fin de l'opération. L'expérience montre que, dans ces conditions, il y a équilibre de température entre le réfrigérant et l'éprouvette cryoscopique au moment de la congélation.

En ce moment, on note la température exacte du thermomètre cryoscopique, et l'on introduit dans l'eau en expérience une parcelle de glace, par le moyen décrit plus haut. Le thermomètre remonte très rapidement d'abord, plus lentement ensuite et, après quelques minutes, il reste stationnaire. Après cinq minutes, on fait l'observation de la

température toutes les deux ou trois minutes, comme il a été expliqué ci-dessus, et cela pendant un quart d'heure au moins.

En général, les diverses lectures ainsi faites sont identiques à deux ou trois dix-millièmes de degré près. Si elles ne sont pas absolument identiques, on en prend la moyenne. On a ainsi le point de congélation de l'eau pure.

Pour finir, on note la pression atmosphérique et la température de l'air, vers le milieu de la partie émergente de la tige du thermomètre.

L'expérience étant terminée, on arrête l'agitateur, on soulève le thermomètre hors de l'éprouvette cryoscopique, on décroche l'hélice agitatrice. On s'assure que celle-ci est remplie de cristaux de glace sur toute sa surface. On enlève le thermomètre, on le lave avec de l'eau froide et, immédiatement après, on le suspend dans une glacière à zéro. On retire l'éprouvette cryoscopique, on en examine le contenu; enfin, on la lave et on la sèche.

Congélation de la dissolution. — La température de congélation de l'eau pure ayant été déterminée comme il vient d'être dit, on détermine de la même manière la température de congélation de la dissolution étudiée. Comme pour l'eau, la surfusion est de $0^{\circ},5$, la vitesse de rotation du thermomètre est de 5 tours par seconde. Toute la différence consiste en ce que la température du réfrigérant, au moment de la congélation, au lieu d'être de $0^{\circ},1$ au-dessous de zéro, comme pour l'eau, est de $0^{\circ},1$ au-dessous de la température de congélation de la dissolution. Celle-ci est d'ailleurs connue très approximativement par une expérience antérieure.

Comme on l'a fait pour l'eau, on commence à noter la température de l'éprouvette cryoscopique cinq minutes après que la congélation a été provoquée et, pendant un quart d'heure au moins, on fait des lectures toutes les deux ou trois minutes. Très généralement, les différentes

lectures ainsi faites donnent des nombres identiques à deux ou trois dix-millièmes de degré près. Cette constance prouve que, dans ces conditions, la quantité de glace formée ne varie pas avec le temps et que, par conséquent, l'éprouvette cryoscopique ne gagne, ni ne perd, aucune quantité de chaleur. En cas de très faible variation, on prend la moyenne des nombres trouvés. On a ainsi le point de congélation de la partie restée liquide de la dissolution.

Dans les recherches de haute précision et pour éliminer les erreurs pouvant résulter de variations dans la pression atmosphérique, la température de l'air ou la position du zéro, je fais suivre l'expérience sur la dissolution d'une seconde détermination de la température de congélation de l'eau.

Très fréquemment, le zéro fourni par cette seconde expérience de congélation de l'eau pure est différent de celui qui est fourni par la première expérience, de deux ou trois dix-millièmes de degré. On adopte, pour le point de congélation de l'eau, la moyenne de ces deux résultats.

Exemple. — Voici, comme exemple, le détail des observations que j'ai faites, le 21 octobre 1897, en vue de déterminer l'abaissement du point de congélation d'une dissolution de chlorure de potassium, renfermant $0^{gr},875$ de sel pour 100^{gr} d'eau.

Le thermomètre cryoscopique était divisé en centièmes de degré centigrade. Le volume du liquide était de 125^{cc}. La vitesse de l'agitateur, pendant la congélation, était uniformément de cinq tours par seconde. La température de l'air était de $14°,5$ et la hauteur barométrique de 745^{mm}. L'excès Δ de la température *convergente* (1) sur celle du réfrigérant était de $0°,1$.

(1) La température *convergente* est la température vers laquelle tendrait l'éprouvette cryoscopique s'il n'y avait pas de congélation.

Première congélation de l'eau.

Temps.	Thermomètre du réfrigérant.	Thermomètre de l'éprouvette cryoscopique.
	$-0,11$	$-0,6800$
0.....	On provoque la congélation	
5.....	$-0,11$	$-0,0364$
12.....	$-0,10$	$-0,0362$
15.....	$-0,12$	$-0,0361$
Température moyenne de congélation de l'eau.....		$-0,0362$

Surfusion : $0,6800 - 0,0362 = 0°,64$.

Congélation de la dissolution de KCl.

Temps.	Thermomètre du réfrigérant.	Thermomètre de l'éprouvette cryoscopique.
	$-0,34$	$-1,6000$
m 0.....	On provoque la congélation	
8.	$-0,33$	$-0,4435$
10.....	$-0,34$	$-0,4441$
13.....	$-0,36$	$-0,4436$
15.....	$-0,33$	$-0,4437$
16.....	$-0,37$	$-0,4437$
Température moyenne de congélation de la dissolution.....		$-0,4437$

Surfusion : $1,6000 - 0,4437 = 1°,16$.

Deuxième congélation de l'eau.

Temps.	Thermomètre du réfrigérant.	Thermomètre de l'éprouvette cryoscopique.
m	o	o
0.....	—0,11	—0,4900
	On provoque la congélation	
6.....	—0,12	—0,0369
9.....	—0,14	—0,0365
12.....	—0,10	—0,0366
Température moyenne de congélation de l'eau.....		—0,0366

Surfusion : 0,4900 — 0,0366 = 0°,45.

Durée totale des trois déterminations : deux heures.

En résumé, on a eu

Température de congélation de la dissolution KCl.....	o —0,4437
Moyenne des températures de congélation de l'eau dans la première et la troisième expérience $\frac{0,0362 + 0,0366}{2}$	—0,0364
Différence ou abaissement du point de congélation de la dissolution KCl (la surfusion étant 1°,16).....	0,4073

On voit, par cet exemple, que les erreurs d'observation ne dépassent pas quelques dix-millièmes de degré, c'est-à-dire qu'elles se réduisent aux caprices du thermomètre à mercure.

Nous allons maintenant étudier les diverses causes d'erreur inhérentes à la méthode.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE L'ENCEINTE.

Le milieu ambiant exerce sur la température d'un mélange de glace et d'eau, pure ou non, une influence qui

a été soupçonnée depuis fort longtemps par différents auteurs et par moi-même; mais c'est à MM. Nernst et Abegg que revient l'honneur de l'avoir nettement déterminée (*Zeitsch. f. phys. Chem.*, t. XV, p. 681; 1894). Le procédé de démonstration de ces savants est fondé sur l'emploi des Mathématiques supérieures; mais on peut arriver très simplement au même résultat de la manière suivante :

La température *apparente* de congélation t_1 obtenue par la méthode de Rüdorff, correspond au moment où la vitesse V du refroidissement, produit par le rayonnement vers le réfrigérant, est égale à la vitesse R du réchauffement qui résulte de la congélation. En ce moment, la température *apparente* t_1 est inférieure à la température *véritable* de congélation t_0; c'est-à-dire que le liquide est surfondu.

Or, on sait que, pour une même quantité de glace et une même agitation, la vitesse de formation de la glace est proportionnelle à la surfusion. La vitesse R du réchauffement par la congélation est donc proportionnelle à la différence qui existe entre la température apparente t_1 et la température véritable de congélation t_0. Par suite, si l'on désigne par K la vitesse du réchauffement occasionné par la formation de la glace, lorsque la surfusion est de 1°, on a, sous les conditions indiquées,

$$R = K(t_0 - t_1).$$

D'ailleurs, au moment considéré, on a, comme nous l'avons dit,

$$V = R.$$

On peut donc écrire

$$V = K(t_0 - t_1),$$

ou encore

$$(a) \qquad t_0 = t_1 + \frac{V}{K};$$

c'est-à-dire que l'écart $t_0 - t_1$, entre les températures de congélation apparente et vraie, est égal à $\frac{V}{K}$.

Pour obtenir la température vraie de congélation t_0, il faut donc, ou bien déterminer la valeur du terme correctif $\frac{V}{K}$ et l'ajouter à la température apparente t_1, ou bien rendre ce terme correctif égal à zéro. Dans ce dernier cas, en effet, on a $t_0 = t_1$.

Moyens d'éliminer l'erreur due à l'influence du réfrigérant. — Nernst et Abegg ont entrepris de calculer la valeur de $\frac{V}{K}$. Pour cela, ils ont mesuré directement et séparément V et K au moyen d'expériences spéciales. La mesure de V n'est pas aussi facile qu'ils l'ont pensé parce que, par suite d'un dépôt de rosée ou de givre, la loi de Newton cesse d'être applicable au voisinage de zéro. Quant à celle de K, elle est fort incertaine, parce que la quantité et l'état de la glace formée changent nécessairement au cours de chaque détermination. Il n'en faut pas davantage pour fausser le procédé.

Ne pouvant calculer $\frac{V}{K}$ avec une exactitude suffisante, il faut s'efforcer de le rendre nul. On y peut parvenir, soit en rendant K très grand, soit en rendant V très petit.

Rendre K *très grand.* — Il faut, pour rendre K très grand, produire beaucoup de glace et agiter vivement le mélange, au moyen d'un agitateur à très large surface ; mais chacun de ces moyens demande à être employé avec mesure. En effet, si l'on veut obtenir une très grande quantité de glace, il faut produire une forte surfusion, et l'on est ainsi amené à exagérer l'importance de l'erreur due à la surfusion. D'autre part, si l'on agite violemment le liquide, on y développe une cause de réchauffement qui, à moins qu'elle ne soit constante, est capable de troubler les résultats. En produisant une surfusion de $0°,5$ et en donnant à l'agitateur hélicoïdal une vitesse de cinq tours par seconde, j'arrive à rendre K très grand, sans tomber dans les défauts que je signale.

Avec un agitateur ordinaire oscillant verticalement, qui

est beaucoup moins efficace, il serait fort difficile d'arriver au même résultat, comme je l'ai déjà fait remarquer.

Rendre V *très petit.* — On peut annuler sensiblement la vitesse V du refroidissement (ou du réchauffement) de l'éprouvette cryoscopique à la température de congélation. Il suffit, pour y réussir, d'établir à la température de congélation, mais avant le commencement de la congélation, une compensation aussi complète que possible entre les influences réchauffantes et refroidissantes qui agissent sur l'éprouvette cryoscopique. Autrement dit, il suffit de régler la température du réfrigérant de telle sorte que la *température convergente* (c'est-à-dire la température vers laquelle tendrait la solution s'il n'y avait pas de congélation) se confonde avec la température de congélation. On parvient à ce résultat très aisément, au moyen de mon appareil comme je le montrerai plus loin. Toutefois, pour que cette compensation, établie à la température de congélation, se maintienne après que la congélation a commencé, il est nécessaire de rendre les influences réchauffantes et refroidissantes aussi faibles et aussi constantes que possible.

Pour affaiblir les causes réchauffantes, j'enfonce l'éprouvette cryoscopique profondément dans le réfrigérant; je bouche cette éprouvette; j'emploie un agitateur rotatif qui n'a pas, comme l'agitateur oscillant verticalement, l'inconvénient de renouveler l'air dans l'éprouvette et d'en réchauffer le contenu par l'intermédiaire de sa tige. Il ne reste plus, alors, d'autre influence réchauffante que l'agitation; elle est inévitable, mais j'ai soin de la rendre régulière et constante, ce qui est facile. Du moment que ce résultat est obtenu, il suffit, pour que la vitesse de refroidissement V soit nulle à la température de congélation, d'amener et de maintenir le réfrigérant à une température convenable et telle que la température convergente correspondante se confonde avec la température de congélation. Alors, bien que la température de l'éprouvette

cryoscopique, au moment de la congélation, soit supérieure à celle du réfrigérant, et qu'il puisse y avoir un rayonnement notable, V sera nul; $\frac{V}{K}$ sera nul; les températures de congélation apparente et réelle t_1 et t_0 se confondront; en d'autres termes l'erreur due à l'influence de la température de l'enceinte se trouvera complètement écartée.

Ainsi donc, *pour éliminer l'influence du réfrigérant sur le point de congélation, il suffit de fixer la température convergente de l'éprouvette cryoscopique à la température où doit avoir lieu la congélation.*

On élimine ainsi, du même coup, l'influence du *rayonnement direct* de l'enceinte sur le thermomètre cryoscopique; influence dont j'ai reconnu l'existence depuis longtemps, et dont il n'est pas tenu compte dans l'expression de Nernst et Abegg.

Ce principe est la base de la méthode d'observation que j'ai définitivement adoptée et que j'ai décrite plus haut. Il ne s'agit, pour la bien appliquer, que de connaître la température convergente dans chaque cas particulier, et de la fixer au point de congélation, connu d'avance approximativement.

Détermination de la température convergente. — La température *convergente* est, nous l'avons dit, la température vers laquelle tendrait la solution, placée dans une enceinte à température constante, s'il ne se produisait pas de congélation.

Ce qui précède montre qu'il importe de connaître cette température, ou, du moins, de connaître l'excès Δ de cette température sur celle du bain, dans chaque cas particulier. Il y a plusieurs moyens d'y parvenir.

Premier moyen. — Ce premier moyen consiste à fixer la température du réfrigérant en un point déterminé et à communiquer à l'agitateur de l'éprouvette cryoscopique le même mouvement de rotation que dans les expériences définitives. Au bout d'un temps plus ou moins long, la

température de l'éprouvette cryoscopique devient tout à fait stationnaire. En ce moment, l'éprouvette est à la température convergente qui correspond aux conditions de l'expérience.

Deuxième moyen. — Cet autre moyen, employé par MM. Nernst et Abegg, est le suivant. On observe, à l'aide d'un compteur à secondes, le temps que met le contenu régulièrement agité de l'éprouvette à se refroidir de 0°,1, pour différents excès sur la température du réfrigérant. D'après cela, et en appliquant la loi de Newton, on obtient la température convergente, ou, ce qui est plus pratique, l'excès Δ de cette température sur celle du réfrigérant. Mais j'ai reconnu que ce procédé manque de précision, sans doute parce que la loi de Newton ne s'applique que très imparfaitement dans ces circonstances.

Troisième moyen. — Ce dernier est celui auquel je me suis définitivement arrêté (*Comptes rendus* du 20 avril 1897). L'éprouvette cryoscopique étant dans le moufle du réfrigérant et à la température voulue, on communique à son agitateur un mouvement de rotation uniforme et déterminé. On amène le réfrigérant à une température presque égale, puis on attend que les thermomètres de l'éprouvette et du réfrigérant aient pris une marche régulière. Si le thermomètre de l'éprouvette monte, on refroidit très lentement le bain d'éther. On voit alors le thermomètre de l'éprouvette ralentir sa marche ascendante, puis s'arrêter et enfin descendre. Au moment où il reste stationnaire, il donne une première valeur de l'excès de la température convergente sur celle du bain. Cette première valeur est un peu trop forte. Pour avoir une seconde valeur de cette quantité, on réchauffe très lentement le réfrigérant. Le thermomètre de l'éprouvette qui, en ce moment, est en voie de baisser, ralentit son mouvement, reste quelque temps stationnaire puis monte. Cette seconde température stationnaire donne une deuxième valeur de la différence entre la température convergente et celle du réfrigérant,

et qui, cette fois, est un peu trop faible. La moyenne de ces deux valeurs est la quantité cherchée. L'approximation est de deux ou trois centièmes de degré; ce qui est très suffisant.

J'ai procédé à cette détermination un très grand nombre de fois, en employant le dispositif décrit plus haut. Dans toutes les expériences comparatives, j'ai employé le même thermomètre muni du même agitateur en toile de platine, animé d'un mouvement de rotation régulier communiqué par une turbine. Les dimensions de l'agitateur sont telles qu'il ne se produit aucun frottement entre lui et les parois de l'éprouvette.

Le Tableau ci-après présente quelques-uns des résultats ainsi obtenus, dans différentes circonstances, le réfrigérant étant près de zéro.

Excès de la température de l'air sur celle du réfrigérant.	Nombre de tours de l'agitateur par seconde.	Nature du liquide placé dans l'éprouvette.	Excès de la température convergente de l'éprouvette sur celle du réfrigérant.
°			°
12.....	2,5	Eau	0,06
12.....	5	Eau	0,11
20.....	5	Eau	0,10
11.....	5	Solution d'iodure de potassium. Densité : 1,4	0,09
10.....	5	Eau mêlée de 2 pour 100 de naphtaline sublimée.	0,11
11.....	5	Eau mêlée de 2 pour 100 d'acide benzoïque sublimé.	0,10

L'inspection de ce Tableau donne lieu aux observations suivantes :

L'excès de la température convergente sur celle du bain dépend surtout de la vitesse de l'agitateur; il est donc

presque entièrement dû à la chaleur dégagée par l'agitation. La température de l'air n'a pas d'influence sensible, parce que l'instrument est complètement protégé par des enveloppes isolantes. La présence, dans l'eau de l'éprouvette, de matières solides analogues à des paillettes de glace, telles que de la naphtaline ou de l'acide benzoïque sublimés, ne modifie pas la température convergente; il y a donc tout lieu de croire que la présence de paillettes de glace ne la modifie pas davantage.

Le fait que la température convergente n'est pas modifiée par la production de la glace, dans le liquide cryoscopé, est démontré par la constance absolue, pendant une demi-heure et plus, de la température d'une dissolution mêlée de glace, quand la température convergente, établie avant le commencement de la congélation, est maintenue encore après. Cette constance prouve que la quantité de glace fournie ne varie pas avec le temps et que, par conséquent, l'éprouvette cryoscopique ne gagne, ni ne perd, aucune quantité de chaleur.

Il résulte de là que, malgré des variations assez étendues, dans la température du bain et dans celle de l'air, si l'instrument reste le même, ainsi que la vitesse de l'agitateur, l'excès Δ de la température convergente sur celle du réfrigérant reste sensiblement constant. La valeur Δ de cet excès peut donc être déterminée une fois pour toutes, dans chaque série d'observations; et il suffit alors de régler la température du réfrigérant, pour régler du même coup la température convergente et l'amener au degré que l'on désire.

Par exemple, avec l'appareil qui a servi aux expériences précédentes, en employant toujours 125^{cc} de liquide et en donnant à l'agitateur une vitesse de 5 tours par seconde, l'expérience montre que l'excès Δ de la température convergente sur celle du réfrigérant est constamment de $0^{\circ},1$, quelle que soit la température de l'air. Il suffira donc, pour que la température convergente se confonde avec la

température de congélation d'une dissolution quelconque, placée dans les mêmes conditions, de fixer la température du réfrigérant à 0°,1 au-dessous de la température de congélation approximativement donnée par une expérience antérieure.

L'expérience prouve d'ailleurs que, quand la surfusion est de 0°,5 au moins (et, dans mes expériences, elle n'est jamais moindre), la température convergente peut s'écarter de la température de congélation de 0°,05 en plus ou en moins, sans qu'il en résulte d'effet appréciable sur la température de congélation observée.

L'observation du thermomètre, au cours de chaque expérience sur une dissolution, indique si la congélation a bien lieu à la température convergente. Ainsi que je l'ai dit, on observe la température du liquide en voie de congélation toutes les trois ou quatre minutes, pendant un quart d'heure au moins. Si la température demeure constante, c'est qu'évidemment la concentration de la dissolution ne change pas; que la quantité de glace formée reste exactement la même; que le liquide ne gagne, ni ne perd, aucune quantité de chaleur et, par conséquent, que ce liquide est à la température convergente.

En résumé, il sera toujours facile de faire coïncider la température convergente avec la température de congélation, et de s'assurer que cette condition est remplie. Alors, l'influence de la température du réfrigérant sera complètement annihilée et la température de congélation observée sera la véritable température de congélation de la partie restée liquide.

Erreurs produites par l'influence du réfrigérant, quand la température convergente diffère de la température de congélation. — J'avais remarqué, dès le commencement de mes recherches cryoscopiques, l'influence du réfrigérant sur la température apparente de congélation; mais je croyais pouvoir en affranchir les *abaissements* en opérant toujours de la même manière. J'écrivais, en effet,

en 1884 (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. II, p. 95) : « Si l'on prend soin de déterminer les points de congélation de la dissolution et du dissolvant pur, à peu de moments d'intervalle et dans le même mélange réfrigérant, l'erreur est sensiblement la même dans les deux cas; elle disparaît dans la différence; de sorte que *l'abaissement* du point de congélation n'en est pas affecté. » J'indiquais, dans le même Mémoire, les précautions à prendre dans ce but et je terminais ainsi (*ibid.*, p. 98) : « En résumé : refroidissement lent, surfusion faible et de valeur constante, agitation régulière et continue, *même mode opératoire dans toutes les expériences comparatives*. Moyennant ces précautions, les abaissements du point de congélation des dissolutions aqueuses étendues peuvent s'obtenir à $\frac{1}{100}$ de degré près. »

J'ai reconnu, depuis cette époque, qu'en procédant ainsi on ne compense pas les erreurs aussi complètement que je le croyais; mais qu'on peut obtenir, malgré cela, une approximation de $\frac{1}{100}$ de degré, comme je le supposais. Il en résulte que toutes les conclusions de mes anciens travaux, qui ne supposent pas une approximation plus grande, subsistent en totalité.

Cela résulte de recherches spéciales, que j'ai exécutées avec l'appareil perfectionné décrit plus haut, et dont on trouvera l'exposé détaillé dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* des 8 juin, 28 septembre, 26 octobre 1896. Elles montrent, en effet, qu'on a avec une grande approximation

$$\frac{C_1 - C_0}{C_0 \times \delta} = q$$

(expression dans laquelle C_1 est l'abaissement *apparent*, donné par ma méthode ancienne, C_0 l'abaissement *véritable* du point de congélation, δ l'excès de la température de congélation sur la température convergente et q une quantité qui dépend de la nature du corps dissous dans l'eau).

C'est-à-dire que la différence entre les abaissements apparent et réel du point de congélation est, pour toutes les dissolutions inégalement concentrées d'un même corps, à la fois proportionnelle à l'abaissement du point de congélation et à la vitesse du refroidissement.

Voici les valeurs de la constante q, obtenues pour diverses dissolutions aqueuses, avec mon appareil et dans les circonstances où j'opère habituellement; c'est-à-dire quand la surfusion est de $0^\circ,5$ et la vitesse de l'agitateur de 5 tours par seconde :

Dissolutions	d'acide sulfurique.....	$q = 0,0011$
»	d'acide chlorhydrique ...	$q = 0,0005$
»	de sucre.....	$q = 0,0005$
»	d'alcool.....	$q = 0,0014$
»	de chlorure de sodium...	$q = 0,0010$
	Moyenne...	$q = 0,0009$

Ces valeurs n'ont rien d'absolu; elles peuvent changer avec le degré de surfusion, avec le mode et la vitesse de l'agitation; mais, dans tous les cas, elles restent toujours très faibles, et l'on peut, sans inconvénient, les prendre comme base dans l'évaluation du maximum d'erreur pouvant résulter de cette cause.

Comme, dans toutes mes expériences anciennes, l'excès δ de la température de congélation sur la température convergente a été moindre que 5°, l'erreur relative $q\delta$ n'a guère dépassé $0,0009 \times 5$, ou sensiblement $0,005$. En négligeant donc le terme correctif $C_0 \times \delta \times q$, c'est-à-dire en prenant C_1 pour C_0, comme je l'ai toujours fait dans mes anciennes recherches, j'ai commis, sur la mesure de chaque abaissement du point de congélation, une erreur relative voisine de $0,005$, c'est-à-dire inférieure au degré d'approximation $0,01$ que je voulais obtenir. Par conséquent, *mes résultats anciens,* dont aucun ne supporte un degré d'approximation supérieur à $0^\circ,01$, ne reçoivent de ce fait aucune atteinte.

A un point de vue plus général, il est à remarquer que, si δ est constant, *l'erreur commise est proportionnelle à l'abaissement du point de congélation qu'il s'agit de mesurer,* et que, par conséquent, *cette erreur est incapable d'altérer les lois suivant lesquelles les abaissements moléculaires varient avec la concentration et avec la nature des dissolutions.*

Différences d'état de la glace formée dans l'eau pure et dans les dissolutions. — Il existe d'autres causes d'erreur, non signalées par les auteurs et qui résultent de ce que la faculté agglutinative de la glace, très grande dans l'eau pure, diminue et disparaît même dans les dissolutions quelque peu concentrées.

La vitesse du refroidissement V du liquide contenu dans l'éprouvette cryoscopique est égale à la différence entre la vitesse v de refroidissement due à l'action du réfrigérant et la vitesse v' de réchauffement due à l'agitation et à l'air extérieur. En tenant compte de cette remarque, on peut mettre l'expression de Nernst et Abbeg [(*a*), page 184], sous la forme suivante :

$$t_0 = t_1 + \frac{v - v'}{K}.$$

Quand on opère sur l'eau pure, si le refroidissement est vif et l'agitation faible ou intermittente, il se forme contre les parois intérieures de l'éprouvette cryoscopique un *étui de glace* qui paralyse l'action refroidissante du réfrigérant. Aussitôt, en effet, qu'un tel étui s'est formé, le mélange réfrigérant ne peut plus avoir d'autre résultat que d'épaissir ou d'amincir cet étui, sans pouvoir ni surfondre, ni surchauffer le liquide intérieur. A partir de ce moment, $v = 0$. Cependant la vitesse v' du réchauffement produit par l'agitation et par l'air extérieur subsiste tout entière. Le terme correctif est donc réduit à $-\frac{v'}{K}$. De positif qu'il

était avant la formation de l'étui de glace, il devient négatif, et la *température* apparente de congélation, qui était auparavant trop basse, devient trop haute. Comme le même effet ne se produit ordinairement pas dans les dissolutions, les *abaissements* obtenus sont trop forts.

L'erreur que la production d'un étui de glace amène dans la mesure des abaissements du point de congélation est d'autant plus considérable qu'il recouvre l'éprouvette sur une plus grande surface et que les influences réchauffantes sont plus grandes. Elle peut s'élever à plusieurs centièmes de degré. C'est, de beaucoup, la plus considérable de celles qui peuvent résulter de l'influence d'un réfrigérant trop froid et c'est aussi la plus ordinaire. Avec ma manière actuelle d'opérer on l'évite toujours à coup sûr.

Même quand il ne se produit pas d'étui de glace, la faculté agglutinative de la glace formée dans l'eau pure peut occasionner des erreurs graves si le réfrigérant est trop froid et si la quantité de glace formée n'est pas très grande. Lorsque l'on expérimente sur l'eau pure et que l'on emploie un agitateur ordinaire à oscillation verticale, les paillettes de glace se soudent entre elles sous forme de grumeaux. Par suite, l'étendue de la surface de contact entre la glace et le liquide diminue; la valeur de K [(a), p. 184], diminue en même temps, et l'influence $\frac{V}{K}$ du réfrigérant augmente. Le même effet ne se produisant pas au même degré, à beaucoup près, dans les dissolutions, l'erreur ne disparaît pas dans les différences, et l'abaissement obtenu est trop faible.

C'est pour éviter cette cause d'erreur que j'emploie un agitateur en toile métallique à très large surface, qui emprisonne presque tous les cristaux de glace formés, et que je produis une forte surfusion.

On voit par là que, quand la congélation n'a pas lieu à

la température convergente, les effets que je viens de signaler peuvent produire des erreurs, tantôt en plus et tantôt en moins, dans la mesure des abaissements du point de congélation, mais que, vraisemblablement, grâce aux précautions que j'ai toujours employées, dès 1882, ils ne m'ont pas empêché d'obtenir l'approximation de $\frac{1}{100}$ de degré, que je croyais possible, que j'espérais atteindre au début de mes recherches, et qui est plus que suffisant pour les conclusions bien connues que j'en ai tirées.

INFLUENCE DE LA SURFUSION.

On sait que la glace qui se forme dans une dissolution est constituée par de l'eau pure. Il en résulte que le point de congélation que l'on trouve pour une dissolution, quand on opère la par méthode de Rüdorff et, comme je viens de le dire, n'est pas celui de la dissolution initiale, mais bien celui d'une dissolution plus concentrée.

J'ai montré autrefois (*Revue scientifique* du 29 mai 1886, p. 683) que, si C est l'abaissement correct du point de congélation, c'est-à-dire celui qui correspond à une surfusion nulle; si C′ est l'abaissement brut, observé après une surfusion de S degrés. Si, de plus, 80 est la chaleur de fusion de la glace, r la masse en eau de la partie mouillée de l'éprouvette cryoscopique, du thermomètre et de l'agitateur; R la masse en eau du liquide cryoscopé; z le temps qui s'écoule depuis le commencement de la congélation jusqu'à ce que le thermomètre soit devenu à peu près stationnaire; Z le temps nécessaire pour que l'éprouvette cryoscopique se refroidisse ou s'échauffe de 1° par rayonnement, à la température de congélation, mais avant la formation de la glace, on a

$$(b) \qquad C' = C + \frac{CS}{80}\left(1 + \frac{r}{R}\right) \pm \frac{C}{80}\left(1 + \frac{r}{R}\right)\frac{z}{Z}.$$

Dans cette expression :

Le premier terme correctif $\frac{CS}{80}\left(1+\frac{r}{R}\right)$ représente l'erreur thermométrique résultant de la concentration de la solution, par suite de la congélation partielle;

Le deuxième terme correctif $\frac{C}{80}\left(1+\frac{r}{R}\right)\frac{z}{Z}$ représente l'erreur thermométrique résultant du rayonnement pendant la période qui s'écoule depuis le commencement de la congélation jusqu'à l'établissement du maximum ou de l'état stationnaire. Il est positif, si la solution perd de la chaleur pendant cette période et négatif dans le cas contraire.

Quand on opère suivant la règle indiquée plus haut, c'est-à-dire quand, avant de faire cesser la surfusion, on a soin de réchauffer le réfrigérant et de l'amener à un point tel que la température convergente de l'éprouvette cryoscopique se confonde avec le point de congélation, l'expression (b) prend une forme particulière.

En effet, le temps Z est inversement proportionnel à la différence moyenne qui existe, pendant le réchauffement par congélation, entre la température de l'éprouvette cryoscopique et la température convergente; et, comme ici cette différence moyenne est égale à $\frac{S}{2}$, on a

$$Z=\frac{2Q}{S},$$

Q étant une constante.

D'autre part, le temps z est proportionnel à la surfusion S; de sorte que l'on peut écrire

$$z=qS,$$

q étant une constante.

Introduisant ces valeurs dans l'équation (b), il vient

$$(c)\qquad C'=C+\frac{CS}{80}\left(1+\frac{r}{R}\right)-\frac{CS}{80}\left(1+\frac{r}{R}\right)\frac{qS}{2Q}.$$

Dans mon appareil :

$r = 12^{gr},5$, $R = 125^{gr}$, $q = 0',5$ (au plus), $Q = 55'$.

Remplaçant, dans cette dernière formule, les lettres par les valeurs précédentes, il vient

$$C' = C + \frac{CS}{80} \times 1,1 - \frac{CS}{80} \times 1,1 \times \frac{0,5 \times S}{110}.$$

Comme, dans la pratique, S est toujours très inférieur à 2°, le coefficient $\frac{0,5 \times S}{110}$ du second terme correctif est inférieur à $\frac{1}{100}$. Par suite, le second terme correctif est négligeable par rapport au premier et l'expression précédente se réduit à

$$(d) \qquad C' = C + CS \times 0,014$$

ou, plus généralement,

$$(e) \qquad C' = C + CKS,$$

K étant une constante égale à $\left(1 + \frac{r}{R}\right)\frac{1}{80}$.

Les formules précédentes ne sont pas nécessairement exactes. Elles supposent, en effet, un certain nombre de conditions qui ne sont pas toujours réalisées et dont les principales sont :

1° Que l'équilibre de température s'établit instantanément entre l'éther du réfrigérant et l'intérieur du moufle;

2° Qu'il n'intervient, au moment de la congélation, aucune cause nouvelle de réchauffement autre que la formation de la glace et, par conséquent, qu'il ne se fait, sur les parois extérieures de l'éprouvette, aucun dépôt de rosée ou de givre;

3° Que toute la chaleur latente dégagée par la formation de la glace est employée à échauffer la dissolution et les corps qu'elle baigne; et, par conséquent, qu'il ne se forme

pas d'étui de glace contre les parois intérieures de l'éprouvette;

4° Que la glace formée ne renferme que de l'eau pure;

5° Que le coefficient d'abaissement est sensiblement indépendant de la concentration, dans les limites des observations.

Les indications théoriques précédentes ont donc besoin d'être vérifiées par expérience.

M. Loomis a fait quelques recherches dans ce sens, sur des dissolutions étendues de chlorure de sodium et d'acide phosphorique (*The physical Review*, décembre 1893, p. 283). Après avoir fait la dernière lecture du point de congélation de la dissolution, il a soutiré la portion restée liquide et il en a déterminé la concentration. Il a ainsi trouvé que, pour une surfusion de 0°,15, la correction réellement à faire avec son appareil est de 0,3 pour 100, tandis que la correction théorique serait seulement de 0,2 pour 100. J'ai, de mon côté, trouvé quelque chose d'approchant pour le chlorure de sodium.

M. Ponsot a récemment appliqué la même méthode dans ses études sur la congélation des dissolutions de sucre de canne (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. XVII, p. 400; 1897). Il a trouvé, en se servant de mon appareil, que la fraction de la dissolution qui se congèle, pour une surfusion S, est $S \times 0{,}014$, comme je l'ai trouvé moi-même.

Malheureusement, la méthode suivie par ces auteurs manque de généralité; de plus, elle est laborieuse et délicate. J'en ai suivi une autre plus sûre et tout à fait générale, dont voici la description.

Je détermine exactement l'abaissement du point de congélation d'une dissolution en produisant successivement des surfusions voisines de 0°,5, de 1°, de 1°,5, toutes choses égales, d'ailleurs, en opérant chaque fois sur un échantillon nouveau du même liquide. J'inscris les ré-

sultats sur un papier quadrillé, en portant les surfusions S en abscisses, et les abaissements du point de congélation observés C′ en ordonnées. Je constate qu'ils sont sensiblement en ligne droite; ce qui, tout d'abord, prouve que *l'écart est proportionnel à la surfusion*. Je prolonge cette droite jusqu'à l'axe des ordonnées, et l'ordonnée à l'origine est l'abaissement C du point de congélation de la dissolution pour une surfusion nulle.

A l'aide des données expérimentales ainsi obtenues, il est possible de calculer la quantité K qui figure dans la formule (*e*), page 198, c'est-à-dire l'erreur relative, produite par une surfusion de 1°, sur l'abaissement du point de congélation d'une dissolution de concentration déterminée. On a, en effet :

$$K = \frac{C' - C}{CS},$$

expression dans laquelle C, C′ et S sont connus.

Le Tableau ci-après présente, dans l'ordre où ils ont été obtenus, les résultats relatifs aux dissolutions aqueuses de chlorure de sodium, d'alcool, de chlorure de potassium, de sucre. Il est bon de dire, en passant, que ces résultats ont été obtenus dans deux séries d'expériences distinctes, et que, dans l'intervalle de l'une à l'autre, l'appareil cryoscopique a subi quelques perfectionnements. Dans la première série, relative au chlorure de sodium et à l'alcool, le moufle du réfrigérant était constituée par une éprouvette en verre épais. Dans la deuxième, relative au chlorure de potassium et au sucre, le moufle précédent avait été remplacé par un autre en cuivre de mêmes dimensions. Grâce à ce changement, la paroi intérieure suivait de beaucoup plus près les variations de température de l'éther du réfrigérant.

Nature du corps dissous.	P. Poids du corps dissous dans 100gr d'eau.	C. Abaissement correct pour S = 0°.	$\frac{C}{P}M$. Abaissement moléculaire correct pour S = 0°.	K. Erreur relative de surfusion pour S = 1°.
Chlorure de sodium. Poids moléculaire : M = 58,5.)	5,850	3,4237	34,23	0,008
	2,859	1,6754	34,28	0,010
	1,400	0,8211	34,31	0,014
	0,690	0,4077	34,56	0,017
	0,341	0,2073	35,56	0,019
	0,176	0,1098	36,43	0,023
Alcool. (Poids moléculaire : M = 46.)	5,014	1,9900	18,26	0,013
	2,418	0,9645	18,34	0,014
	1,195	0,4760	18,32	0,016
	0,595	0,2367	18,29	0,018
	0,301	0,1207	18,34	0,024
	0,151	0,0600	18,28	0,025
Chlorure de potassium. (M = 74,5.)	7,460	3,2864	32,82	0,013
	3,590	1,6012	33,20	0,014
	1,766	0,7991	33,72	0,013
	0,875	0,4007	34,12	0,014
	0,436	0,2026	34,62	0,013
	0,2171	0,1031	35,38	0,011
	0,1080	0,0509	35,11	0,013
Sucre de canne. (M = 342.)	34,565	2,0897	20,79	0,015
	17,292	0,9892	19,59	0,016
	8,550	0,4806	19,22	0,016
	4,2756	0,2372	18,97	0,015
	2,2311	0,1230	18,85	0,016
	0,9729	0,0532	18,70	0,015

Un coup d'œil jeté sur la dernière colonne de ce Tableau conduit aux conclusions suivantes :

Pour les dissolutions de chlorure de potassium et de sucre, la diminution C′ — C de l'abaissement du point de congélation, due à la surfusion, est proportionnelle à la grandeur S de la surfusion, et représentée par l'expression

$$C' - C = CKS,$$

K_1^t étant une constante qui, avec les éprouvettes cryosco-

piques que j'emploie ordinairement, est toujours très voisine de 0,014.

Il est permis de croire que cette relation est générale, en principe; mais, en fait, pour les motifs indiqués plus haut, elle ne l'est pas toujours. Les résultats présentés par les dissolutions de chlorure de sodium et d'alcool ont, en effet, une allure différente et qui semble indiquer que ces dissolutions ne satisfaisaient pas complètement aux conditions requises pour que la formule de correction (*b*), (*c*), (*e*) leur fût applicable; mais cela n'est pas certain. Dans ces expériences il y avait, comme je l'ai dit, une légère cause de variation, provenant de la mauvaise conductibilité des parois en verre du moufle.

En fait, une erreur de 0°,001 de trop, dans l'appréciation de l'effet produit par une variation de 1° dans la grandeur de la surfusion, suffirait pour expliquer les variations observées.

D'après cela, je suis assez disposé à croire que les variations de K, que j'ai observées avec les dissolutions de chlorure de sodium et d'alcool, ne tiennent pas à la nature de la substance dissoute, mais bien plutôt aux défauts de l'appareil employé.

En tous cas, cette variation, quelle qu'en soit la cause, montre qu'on ne peut pas toujours compter sur l'exactitude de la correction de la surfusion faite au moyen de la formule (*e*), en employant pour K une valeur constante, même dans les expériences soignées.

L'erreur commise est d'ailleurs bien peu considérable. Si, en effet, on calcule l'effet de la surfusion dans les expériences précédentes, en employant pour K la valeur constante 0,014, ou les valeurs variables avec la concentration données par l'expérience et rapportées au Tableau de la page 201, on obtient des résultats qui ne diffèrent les uns des autres que de 0°,0005, chiffre bien voisin de la limite d'approximation actuellement possible.

Par conséquent, dans la pratique, on pourra corriger

l'effet de la surfusion sur le point de congélation des dissolutions étendues, à l'aide de la formule

$$C = C'(- KS),$$

en employant pour K une valeur constante, calculée au moyen de l'expression

$$K = \frac{1 + \frac{r}{R}}{80},$$

dans laquelle r est la valeur en eau des parties solides touchées par la dissolution et R la valeur en eau de la dissolution.

Il est à peine nécessaire de faire remarquer que, quelle que soit la cause de la variation de K, la correction de la surfusion doit rationnellement être faite à l'aide de la valeur expérimentale de ce coefficient, trouvée pour chaque dissolution, et que, par conséquent, les abaissements moléculaires rapportés dans le Tableau de la page 201 sont rigoureusement corrects.

INFLUENCE DE L'AIR DISSOUS.

Toutes les déterminations cryoscopiques se faisant nécessairement au contact de l'air, il y a toujours en dissolution dans les liquides cryoscopés une certaine quantité d'oxygène et d'azote, qui contribue à abaisser le point de congélation. J'ai entrepris de déterminer l'importance de cet effet.

J'ai opéré sur l'oxygène, parce qu'il est plus soluble que l'azote et aussi parce qu'il est facile de le doser en dissolution dans l'eau, par la méthode de Schützenberger, au moyen de l'hydrosulfite de soude.

Dans quatre éprouvettes cryoscopiques pareilles, on verse 125^{cc} d'eau tiède et on les place sous une cloche où l'on fait le vide. L'eau bout et se débarrasse de tous les gaz dissous. Le lendemain matin, ces quatre éprouvettes sont placées dans un même mélange réfrigérant, où elles se re-

froidissent à —0°,7, toute agitation de l'eau étant soigneusement évitée.

On introduit l'une d'elles dans le moufle du réfrigérant à éther, et après l'avoir bouchée avec un bouchon spécial, on fait passer, dans la partie supérieure non occupée par le liquide, un courant lent d'oxygène pur, préalablement refroidi à zéro. L'agitateur hélicoïdal est mis en mouvement avec une vitesse constante de cinq tours par seconde, et l'on détermine le point de congélation en suivant exactement les règles indiquées ci-dessus. Immédiatement après la détermination de la température de congélation, on verse l'eau cryoscopée dans l'appareil de Schützenberger, et l'on dose au moyen de l'hydrosulfite de soude, la quantité d'oxygène dissoute dans 100^{cc}.

On opère successivement de la même manière sur les trois autres éprouvettes, en faisant seulement varier la durée des expériences; et cela, sans aucune interruption, pour que les conditions restent, autant que possible, les mêmes.

Pendant le courant de la journée, la température de l'air, vers le milieu de la tige du thermomètre, n'a pas varié de 0°,1; il n'y a donc pas eu de correction à faire de ce chef.

La pression atmosphérique a varié d'environ 1^{mm} et l'effet en a été corrigé, comme il a été dit plus haut.

Des expériences, faites la veille et le lendemain, ont montré que, les conditions restant les mêmes, les variations du zéro se produisaient avec assez de régularité pour qu'il fût possible d'en tenir compte. On a observé, en effet, que le thermomètre tournant sans interruption pendant dix heures dans une éprouvette cryoscopique contenant de l'eau mêlée d'un peu de glace, la température apparente de congélation subissait une élévation graduelle sensiblement proportionnelle au temps et qui était de 0°,00014 par heure de travail. On a donc admis que, au cours des expériences relatives à l'effet de l'oxygène, le

zéro du thermomètre avait subi une élévation pareille et l'on a corrigé les résultats observés.

Ce sont les résultats ainsi corrigés qui figurent dans la dernière colonne du Tableau ci-après.

On a pris pour zéro du thermomètre le point de congélation de l'eau saturée d'air.

Numéros des expériences.	Volume d'oxygène dans 100^{gr} d'eau.	Température de congélation	
		observée.	corrigée.
	cc		
1.....	1,95	+0,00019	—0,00003
2.....	4,10	—0,00150	—0,00214
3.....	2,03	+0,00089	+0,00019
4.....	3,25	—0,00164	—0,00087

Comparant la première et la deuxième expérience, on trouve que, pour un accroissement de 4^{cc}, 10 — 1^{cc}, 95, ou 2^{cc}, 15 d'oxygène, il y a un abaissement du point de congélation de 0°,00214 — 0°,00003, ou 0°,00211. Il en résulte que l'abaissement dû à 1^{cc} d'oxygène dans 100^{cc} d'eau est

$$\frac{0,00211}{2,15} \quad \text{ou} \quad 0°,00098.$$

Comparant la deuxième et la troisième expérience, on voit qu'à une différence de 4^{cc}, 10 — 2^{cc}, 03, ou 2^{cc}, 07 d'oxygène, correspond une différence de 0°,00214 + 0°,00019, ou 0°,00233 dans le point de congélation. Il en résulte que l'abaissement dû à 1^{cc} d'oxygène dans 100^{cc} d'eau est :

$$\frac{0,00233}{2,07} \quad \text{ou} \quad 0°,00112.$$

Enfin, comparant la troisième expérience et la quatrième, on voit que, pour un accroissement de 3^{cc}, 25 — 2^{cc}, 03, ou 1^{cc}, 22 d'oxygène, le point de congélation s'abaisse de

$$0°,00019 + 0°,00087 \quad \text{ou} \quad 0°,00106.$$

Il en résulte que l'abaissement dû à 1^{cc} d'oxygène dans 100^{cc} d'eau est

$$\frac{0,00106}{1,22} \quad \text{ou} \quad 0°,00087.$$

On a donc eu, en résumé, pour l'abaissement produit par 1^{cc} d'oxygène dans 100^{gr} d'eau :

	°
	0,00098
	0,00112
	0,00087
Moyenne.....	0,00099

Il en résulte qu'une molécule d'oxygène (32^{gr}) dissoute dans 100^{gr} d'eau produit un abaissement de

$$\frac{0,00099}{0,00143} \times 32 \quad \text{ou} \quad 22,1$$

($0^{gr},00143$ étant le poids de 1^{cc} d'oxygène à 0° et sous 760^{mm}).

Le nombre 22,1, que nous trouvons ici pour *l'abaissement moléculaire de l'oxygène*, est aussi rapproché de 18,5 qu'on peut le désirer, eu égard à la très grande difficulté des expériences. On peut donc en conclure que *l'oxygène, en dissolution dans l'eau, produit l'abaissement moléculaire normal*, 18,5, à peu près.

Cette constatation faite, j'ai voulu me rendre compte de la marche de la dissolution de l'oxygène dans l'eau, pendant la durée d'une expérience cryoscopique.

Pour cela, j'ai mis, dans l'éprouvette cryoscopique, 125^{cc} d'eau bouillie, préalablement refroidie à zéro; j'ai placé cette éprouvette dans le réfrigérant à zéro; j'ai agité avec la vitesse ordinaire et j'ai entretenu, dans la partie supérieure, un courant lent d'oxygène pur. Après un temps déterminé, croissant d'une expérience à l'autre, j'ai mesuré, au moyen de l'hydrosulfite, le volume d'oxygène dissous dans 100^{cc} d'eau. J'ai ainsi trouvé :

Durée du contact de l'eau avec l'oxygène (en demi-heures).	Volume total d'oxygène absorbé par 100gr d'eau à zéro.	Volume d'oxygène absorbé dans chaque demi-heure.
	cc	cc
0 (demi-heure).....	0,000	2,30
1 »	2,30	0,78
2 »	3,08	0,37
3 »	3,45	0,43
4 »	3,88	0,06
5 »	3,94	0,06
6 »	4,00	0,10
7 »	4,10	0,00
8 »	4,10	

Un coup d'œil jeté sur les chiffres de la dernière colonne montre que, toutes choses égales d'ailleurs, le volume d'oxygène absorbé en une demi-heure, par 100cc d'eau, diminue très rapidement à mesure que le volume de l'oxygène déjà dissous est plus considérable.

C'est ainsi que, sur la totalité de l'oxygène qu'elle peut dissoudre à zéro, l'eau en absorbe environ les $\frac{9}{10}$ dans les trois premières demi-heures, savoir : $\frac{6}{10}$ dans la première, $\frac{2}{10}$ dans la seconde et $\frac{1}{10}$ dans la troisième.

Si, comme il y a tout lieu de le supposer, ce que nous venons d'observer pour l'oxygène s'applique à l'azote, on peut dire :

L'oxygène et l'azote, dissous dans l'eau, produisent l'abaissement moléculaire normal 18,5; *chaque centimètre cube de ces gaz, purs ou mélangés, dissous dans* 100cc *d'eau, produit un même abaissement de congélation, qui est de* 0°,00083; *l'abaissement du point de congélation de l'eau saturée d'air à zéro* (c'est-à-dire contenant 2cc,47 d'air pour 100gr d'eau) *est* $0,00083 \times 2,47$ *ou* 0°,00205.

Les données que nous venons de recueillir permettent de prévoir assez exactement l'effet produit par l'air dissous,

sur le point de congélation de l'eau, *dans les circonstances où j'opère;* et aussi de résoudre la question de savoir si, dans les expériences cryoscopiques, il vaut mieux employer de l'eau bouillie ou de l'eau aérée. Tout d'abord, elles montrent combien est grande l'erreur de ceux qui emploient de l'eau bouillie dans les expériences cryoscopiques, avec la pensée que cette eau n'absorbe qu'une quantité d'air négligeable au cours des expériences.

Dans mon appareil, si l'on emploie de l'eau privée d'air par l'ébullition, 100^{gr} de cette eau, pendant le temps nécessaire à une détermination cryoscopique, temps qui peut varier de une demi-heure à une heure, absorbent un volume d'air qui peut lui-même varier de $1^{cc},43$ à $1^{cc},90$. L'abaissement qui en résulte peut donc, suivant la durée de l'expérience, osciller entre $0^{o},0012$ et $0^{o},0016$ et présenter une incertitude de $0^{o},0004$.

Si, au contraire, on emploie de l'eau saturée d'air à la température du laboratoire, c'est-à-dire vers 15°, 100^{gr} de cette eau renferment environ $1^{cc},80$ d'air. Ils sont donc, au point de vue de l'aération, dans le même état que si, après avoir été désaérés, ils avaient été agités à l'air pendant une heure, dans l'éprouvette cryoscopique à zéro, et par conséquent ils n'absorbent plus de nouvelles quantités d'air qu'avec une grande lenteur. Si la durée d'une expérience cryoscopique, faite avec cette eau, varie d'une demi-heure à une heure, le volume total de l'air absorbé varie de $2^{cc},10$ à $2^{cc},33$, ce qui correspond à une variation de $0,23 \times 0,00083$ ou $0^{o},0002$ seulement dans le point de congélation.

La difficulté de rendre l'influence de l'air dissous aussi constante que possible est donc deux fois plus grande avec l'eau bouillie qu'avec l'eau aérée; par conséquent, l'emploi de l'eau aérée est préférable.

Au reste, cela n'a pas une bien grande importance, car, si l'on opère convenablement, les variations du point de congélation, dues à la présence de l'air dans l'eau et dans

les dissolutions, ne sauraient avoir beaucoup d'influence sur l'abaissement du point de congélation de la dissolution. Sous le même volume, en effet, les dissolutions étendues absorbent le même volume d'air que l'eau pure; de sorte que, si (comme je l'ai toujours recommandé) l'on prend soin de faire toutes les déterminations exactement suivant le même mode opératoire et dans le même temps, la différence des points de congélation de l'eau et de la dissolution, c'est-à-dire *l'abaissement* du point de congélation, n'est pas sensiblement altérée.

DEGRÉ D'APPROXIMATION POSSIBLE.

Il résulte de cette longue étude qu'avec l'appareil ci-dessus décrit et en observant les règles indiquées, il est assez facile d'obtenir les abaissements du point de congélation des dissolutions aqueuses étendues avec une approximation de $0°,001$.

Il est fort difficile d'aller plus loin, surtout à cause des variations accidentelles du zéro; mais, si l'on a la bonne fortune de disposer d'un thermomètre où ces variations soient faibles et régulières, on peut espérer atteindre une approximation allant jusqu'à $0°,0002$. C'est, en fait, l'approximation que j'ai obtenue dans mes expériences relatives à l'abaissement moléculaire de l'oxygène.

APPLICATION DE LA MÉTHODE A QUELQUES DISSOLUTIONS AQUEUSES.

Au cours de l'étude qui précède j'ai rapporté, sans m'y arrêter, page 201, les résultats d'expériences faites sur les dissolutions aqueuses de deux *électrolytes* (le chlorure de sodium et le chlorure de potassium) et de deux *non-électrolytes* (l'alcool et le sucre de canne). Il convient maintenant de considérer ces résultats plus attentivement.

Sucre de canne.

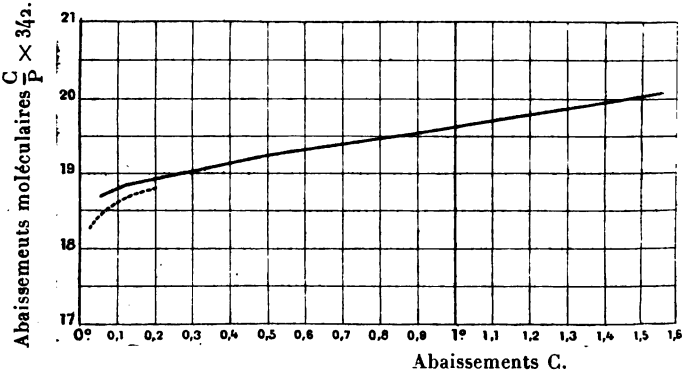
Le sucre employé est du sucre candi blanc, pilé, puis séché dans le vide. Les dissolutions ont été préparées par pesées, au moment de l'emploi, avec de l'eau aérée conservée en provision dans un grand flacon. Les résultats, toutes corrections faites, ont été les suivants :

P. Poids de sucre dans 100gr d'eau.	C. Abaissement du point de congélation.	$\frac{C}{P} \times 342$. Abaissement moléculaire.
gr	°	
34,565	2,0897	20,79
17,292	0,9892	19,59
8,550	0,4806	19,22
4,2756	0,2372	18,97
2,2311	0,1230	18,85
0,9729	0,0532	18,70

Si l'on prend les abaissements du point de congélation C pour abscisses, et les abaissements moléculaires $\frac{C}{P} \times 342$ pour ordonnées, la courbe des abaissements moléculaires est représentée par une ligne droite, comme le montre le graphique ci-contre (*fig.* 6).

Fig. 6.

Sucre de canne.



Résultats de Raoult : ———

Moyenne des auteurs : .....

L'équation de cette droite est

$$\frac{C}{P} \times 342 = 18,72 + C \times 0,99.$$

Cette équation est valable pour tous les abaissements C compris entre 0°,05 et 2°, et pour toutes les concentrations P comprises entre 1 et 34 pour 100^{gr} d'eau. Il est cependant à remarquer que, pour l'abaissement le plus petit, qui est voisin de 0°,05, l'abaissement moléculaire observé est un peu plus faible que ne l'indique la formule. Laissant de côté cette anomalie, quelque peu incertaine, on voit que l'abaissement moléculaire du sucre est 18,72 à l'origine.

Ces résultats diffèrent sensiblement de ceux que j'avais obtenus en 1892 (*Comptes rendus*, t. CXIV) et d'où il résultait que les abaissements moléculaires du sucre de canne croissaient sensiblement à partir de C = 0°,3 à mesure que l'abaissement C tendait vers zéro. Cela s'explique. En premier lieu, j'avais présenté mes résultats de 1892, sans aucune correction : « Je n'ai fait, disais-je, qu'une seule observation sur chaque dissolution, et c'est le résultat de cette observation que je rapporte. » En second lieu, le degré d'approximation auquel je pouvais atteindre dans la mesure des températures était alors de $\frac{1}{500}$ de degré seulement. Or, comme chacun peut s'en assurer, une erreur systématique de $\frac{1}{500}$ de degré en trop, sur la position du zéro, suffirait pour donner à la courbe des abaissements moléculaires du sucre de la *fig.* 6 une forme très voisine de celle que je lui avais trouvée autrefois. Il est donc probable que la position que j'admettais alors pour le zéro de mon thermomètre était trop élevée de 0°,002 environ.

Une erreur semblable, sur la position du zéro, paraît avoir été commise par tous les expérimentateurs, jusqu'en 1893; car, antérieurement à cette date, tous ont été conduits à la même conclusion que moi. Je pense que la cause de cette erreur est la production, dans l'eau pure,

d'un étui de glace résultant d'un refroidissement trop vif. (*voir* page 194).

Cette cause d'erreur a été évitée par M. Loomis. Le premier, il a reconnu « la nécessité absolue de protéger le liquide dont on veut déterminer le point de congélation, contre l'influence perturbatrice de la température du milieu ambiant » (*The physical Review*, décembre 1893, p. 205), et il a assez bien rempli cette condition, en plaçant l'éprouvette cryoscopique dans une enceinte dont la température était de 0°,30 au-dessous du point de congélation du liquide cryoscopé. Tous les observateurs venus après lui l'ont imité; de sorte que, à partir de cette époque, qui marque un progrès considérable dans la cryoscopie de précision, les résultats obtenus de divers côtés sont devenus plus exacts et plus concordants entre eux. C'est à eux qu'il conviendra de comparer les miens.

Les courbes obtenues, depuis 1893, par différents auteurs pour le sucre de canne, ne se superposent pourtant pas encore exactement et elles se séparent quelque peu de la mienne. Cela provient de ce que les auteurs n'ont jamais rempli complètement la condition essentielle qui consiste *à mettre la température convergente exactement à la température de congélation*. Ces courbes ont, malgré tout, une signification très nette. Elles sont presque rectilignes et elles ne manifestent aucune tendance à se relever en se rapprochant de l'axe des ordonnées.

Il est même à remarquer que plusieurs habiles observateurs, entre autres MM. Loomis et Wildermann, ont trouvé que cette courbe s'abaisse à mesure que la dilution devient plus grande; c'est-à-dire que l'abaissement moléculaire du sucre diminue quand la dilution devient très grande. C'est un fait digne d'attention et sur lequel je reviendrai.

Dans le graphique ci-dessus (*fig.* 6) la ligne pointée représente la moyenne des résultats obtenus depuis 1893, par MM. Loomis, Nernst et Abbeg, Wildermann, Abbeg, Ponsot.

Seul, M. Ponsot a étendu ses observations aux dissolutions concentrées. Les résultats qu'il a obtenus pour ces dernières s'écartent sensiblement des miens. Je ne saurais expliquer cette divergence, M. Ponsot s'étant borné à indiquer très sommairement sa manière d'opérer, dans les termes suivants : « Toutes les observations ont été effectuées par la méthode usuelle, avec un rayonnement final presque nul. J'ai corrigé la concentration d'après le degré de surfusion. » (*Ann. de Chim. et de Phys.*, janvier 1897, p. 111.)

Alcool.

L'alcool qui m'a servi est de l'alcool déshydraté par la baryte et distillé deux fois au thermomètre. Les dissolutions ont été préparées par pesées. On commence par préparer une dissolution mère, à peu près normale, en dissolvant une molécule d'alcool dans environ 1000^{gr} d'eau. Cette première dissolution étant obtenue, on en fait une seconde en en mêlant environ 500^{gr} avec 500^{gr} d'eau, chaque partie étant exactement pesée. Cette seconde dissolution sert à en préparer une troisième de la même manière. Ainsi de suite.

Les expériences cryoscopiques ont, comme on l'a vu plus haut (p. 201), conduit aux résultats suivants, toute correction faite :

P. Poids d'alcool dans 100^{gr} d'eau.	C. Abaissement du point de congélation.	$\frac{C}{P} \times 46$. Abaissement moléculaire.
5,014	1,9900	18,26
2,418	0,9645	18,34
1,195	0,4760	18,32
0,595	0,2367	18,29
0,301	0,1207	18,34
0,151	0,0600	18,28

Ces résultats sont représentés, dans le graphique ci-

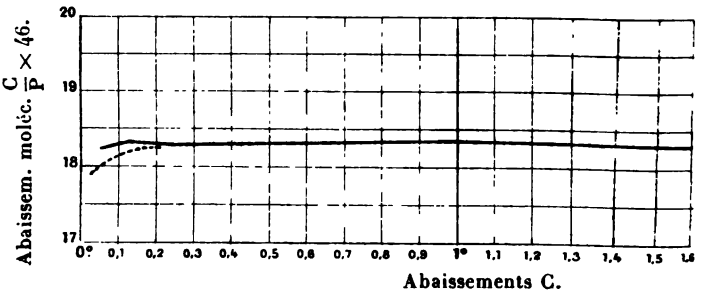
joint (*fig.* 7), par une ligne pleine, sensiblement droite, dont l'équation est

$$\frac{C}{P} \times 46 = 18,3.$$

L'abaissement moléculaire de l'alcool dissous dans l'eau est donc 18,3, depuis C = 0° jusqu'à C = 2°.

Fig. 7.

Alcool.



Résultats de Raoult : ———

Moyenne des auteurs : .....

Mes anciennes observations m'avaient conduit à représenter les abaissements moléculaires de l'alcool, comme ceux du sucre, par une courbe se relevant à l'approche de l'axe des ordonnées. Jusqu'en 1893, tous les auteurs avaient confirmé cette indication; mais à partir de cette époque, et probablement pour les mêmes raisons que pour le sucre de canne, les résultats obtenus de divers côtés ont tous conduit à des courbes très voisines, presque complètement rectilignes. Les courbes des abaissements moléculaires de l'alcool, obtenues depuis 1893 par les divers auteurs, sont trop rapprochées pour pouvoir figurer ensemble dans un graphique réduit. Je me borne donc à en donner la moyenne, sous la forme d'une ligne pointée. Cette courbe et la mienne sont contiguës dans la région, malheureusement restreinte, qui leur est commune.

La courbe des abaissements moléculaires de l'alcool, telle qu'elle résulte des expériences de divers auteurs et spécialement de celles de MM. Loomis et Wildermann, s'affaisse en s'approchant de l'origine. La mienne paraît avoir une tendance pareille. Déjà nous avons constaté le même fait pour les abaissements moléculaires du sucre. Si surprenant que ce fait paraisse, je crois qu'on aurait tort de le considérer, *a priori,* comme le résultat d'une erreur. Peut-être même est-il nécessaire, à partir d'un certain degré de dilution.

Une molécule d'alcool, par exemple, au milieu d'un très grand nombre de molécules d'eau, ne peut exercer simultanément, sur chacune d'elles, l'influence mystérieuse qui doit retarder leur congélation. Elle n'agit directement que sur un nombre limité de molécules comprises dans sa sphère d'action et ce n'est qu'en se déplaçant qu'elle peut agir sur les autres. Il existe donc, dans le mélange, un certain nombre de molécules d'eau qui restent, pendant un certain temps, sans éprouver l'action de la molécule d'alcool et qui, par conséquent, ne subissent que partiellement la résistance que cette molécule devrait normalement opposer à leur congélation.

Cette considération milite en faveur de l'affaissement des abaissements moléculaires, en liqueur extrêmement diluée; mais la démonstration expérimentale du fait réclame, je crois, des recherches nouvelles.

Vu l'incertitude des résultats relatifs aux très faibles abaissements et les perturbations qui semblent se produire, même pour les non-électrolytes, dans la marche des abaissements moléculaires, quand la dilution devient extrême, le moyen le plus sûr pour obtenir l'abaissement moléculaire à l'origine est celui que j'ai indiqué jadis (*Comptes rendus,* 22 juin 1885) et qui consiste à prolonger la partie rectiligne de la courbe jusqu'à l'axe des ordonnées. En effectuant cette construction, on trouve

que la valeur de l'ordonnée à l'origine est

$$\text{Pour le sucre} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \frac{C}{P} M = 18{,}7$$

$$\text{Pour l'alcool} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \frac{C}{P} M = 18{,}3$$

L'abaissement moléculaire à l'origine est donc un peu plus faible pour l'alcool que pour le sucre.

Comme le même fait résulte des expériences de M. Loomis et de M. Abegg, il n'est guère possible de l'attribuer à des impuretés.

La moyenne de ces deux nombres est 18,5. Il n'est pas sans intérêt de remarquer que ce nombre est identique avec celui que j'ai donné, il y a seize ans (*Comptes rendus*, 5 juin 1882) pour représenter l'abaissement moléculaire moyen des substances organiques en dissolution dans l'eau.

Chlorure de sodium.

Les abaissements moléculaires corrigés du chlorure de sodium dissous dans l'eau ont déjà été rapportés plus haut (p. 201); je les réunis dans le Tableau ci-après :

P. Poids de NaCl dans 100^{gr} d'eau.	C. Abaissement du point de congélation.	$\frac{C}{P} \times 58{,}5$. Abaissement moléculaire.
^{gr}	^{o}	
5,850	3,4237	34,23
2,859	1,6754	34,28
1,400	0,8211	34,31
0,690	0,4077	34,56
0,341	0,2073	35,56
0,176	0,1098	36,43

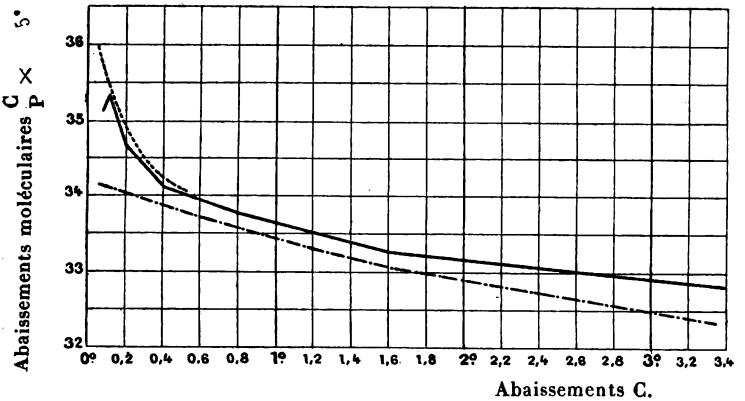
Ces résultats sont représentés, dans le graphique ci-contre (*fig.* 8), par la courbe pleine.

La courbe pointée, qui l'accompagne dans sa première partie, représente la moyenne des abaissements molécu-

laires du chlorure de sodium, trouvés depuis 1893, par MM. Loomis, Nernst et Abegg, Wildermann, Abegg. Je n'ai pas fait entrer, dans cette moyenne, les résultats de

Fig. 8.

Chlorure de sodium.



Résultats de Raoult : ————

Résultats de Ponsot : —·—·—

Moyenne des auteurs : .....

M. Ponsot, qui s'écartent par trop des autres. Je les ai représentés par une courbe à part.

La courbe moyenne des autres auteurs coïncide presque avec la mienne. Toutes deux se relèvent fortement en s'approchant de l'origine. Elles s'accordent pour montrer que, comme je l'avais annoncé dès 1885 (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. VIII), les abaissements moléculaires du chlorure de sodium croissent rapidement à partir de C = 0°,5, à mesure que C devient plus petit. Ils tendent vers une limite comprise entre 37,4 et 36,9; moyenne : 37,2. On remarque que ce chiffre est à peu près exactement double de l'abaissement moléculaire normal 18,5, suivant les prévisions de M. Arrhénius.

Chlorure de potassium.

Les abaissements moléculaires corrigés du chlorure de

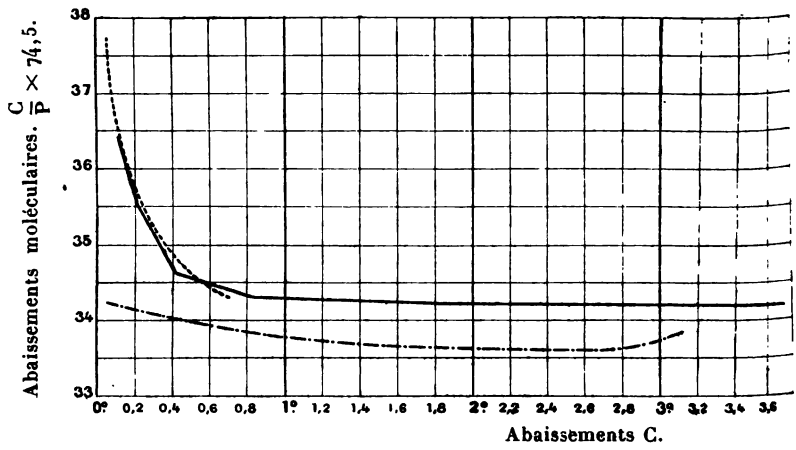
potassium, déjà donnés plus haut (page 201), sont réunis dans le Tableau suivant :

P. Poids de KCl dans 100gr d'eau.	C. Abaissement du point de congélation.	$\frac{C}{P} \times 74,5$. Abaissement moléculaire.
gr	°	
7,460	3,2864	32,82
3,590	1,6012	33,24
1,766	0,7992	33,72
0,875	0,4007	34,12
0,436	0,2026	34,62
0,2171	0,1031	35,38
0,1080	0,0509	35,11

Ces résultats sont représentés, dans le graphique ci-contre (*fig.* 9) par une ligne pleine. La ligne pointée qui

Fig. 9.

Chlorure de potassium.



Résultats de Raoult : ————

Résultats de Ponsot : —·—·—

Moyenne des auteurs : .....

l'accompagne représente la moyenne des abaissements moléculaires qui ont été trouvés, depuis 1893, par différents auteurs, et qui sont très rapprochés les uns des autres.

Les résultats de M. Ponsot, qui s'écartent beaucoup de tous les autres, ont été représentés à part.

La courbe pointée, moyenne des résultats obtenus par les différents auteurs, est très voisine de la mienne. Toutes deux s'accordent pour montrer que les abaissements moléculaires du chlorure de potassium, à partir d'un certain degré de dilution, croissent rapidement à mesure que la dilution devient plus grande, et tendent vers une limite comprise entre 36,4 et 37,3; moyenne 36,8. Ce nombre est un peu inférieur à 37,2, qui se rapporte au chlorure de sodium.

Malgré cette différence, il est évident que les courbes du chlorure de potassium et du chlorure de sodium se ressemblent beaucoup. Au contraire, elles diffèrent profondément de celles du sucre et de l'alcool; et elles montrent clairement que, conformément aux vues de M. Arrhénius, les abaissements moléculaires varient, avec la dilution, tout autrement pour électrolytes que pour les non-électrolytes.

Je suis maintenant obligé de dire quelques mots de l'opinion dissidente de M. Ponsot. Cet auteur a employé deux méthodes cryoscopiques, savoir :

1° La méthode de Rüdorff, qu'il n'a appliquée qu'à trois substances organiques (le sucre, l'acide acétique et l'acide oxalique) et avec laquelle il a obtenu des résultats assez conformes à ceux que Loomis, Wildermann et autres avaient déjà trouvés pour les mêmes substances. J'en ai dit ce que j'en pouvais savoir, p. 213.

2° Une méthode nouvelle de son invention, qu'il a exclusivement employée dans tous les autres cas. Celle-ci lui a donné des résultats qui, au point de vue de leur grandeur aussi bien que de leur allure, diffèrent notablement de tous les résultats connus (*voir* les graphiques 7 et 8).

Cette méthode peut se résumer comme il suit : placer une éprouvette contenant une dissolution mêlée de glace dans un réfrigérant à température voisine et constante; attendre que ce mélange ait pris une température inva-

riable; noter cette température; titrer la partie restée liquide.

Pour que cette méthode donnât des résultats exacts, il faudrait, de toute nécessité, que la dissolution fût soumise à une agitation énergique, continue et uniforme; mais M. Ponsot ne s'est jamais soucié de cette condition et il ne l'a jamais remplie. L'agitation qu'il produit est loin d'être énergique; il dit, en effet, textuellement (*Ann. de Chim. et de Phys.*, janvier 1897, p. 93) : « *On soulève de temps en temps le thermomètre pour bien mélanger les différentes parties de la solution.* » Son agitation n'est pas non plus uniforme, car il dit quelques lignes plus loin : « Lorsque la température sera invariable, *on diminuera progressivement la vitesse de rotation du cylindre tournant.* Après au moins un quart d'heure de température fixe, on fera une lecture définitive, l'*agitation ayant cessé complètement.* »

Comme toute agitation dégage de la chaleur et que, dans l'appareil de M. Ponsot, l'agitation n'est ni continue, ni uniforme, il ne peut s'établir aucun équilibre entre la température de l'éprouvette et celle du réfrigérant. Par conséquent, le terme $\frac{V}{K}$ de Nernst et Abegg [formule (a), p. 184] y prend une valeur inconnue et variable, qui représente une erreur.

D'autre part, puisque l'agitation est faible d'abord et finalement nulle, la dissolution ne peut être homogène, ni au point de vue chimique, ni au point de vue thermique. Il en résulte donc des erreurs sur le titre de la dissolution, aussi bien que sur la température de congélation.

Ces diverses erreurs suffisent amplement, à elles seules et sans qu'il soit besoin d'en signaler d'autres, pour montrer que la méthode de M. Ponsot est incorrecte et incapable de donner des résultats précis.

Grenoble, 15 août 1898.

AMINES ET AMIDES DÉRIVÉS DES ALDÉHYDES (1)

(SUITE ET FIN);

PAR M. M. DELÉPINE.

DEUXIÈME PARTIE.

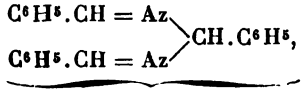
COMBINAISONS DES ALDÉHYDES AROMATIQUES AVEC L'AMMONIAQUE.

On sait que les aldéhydes aromatiques s'unissent à l'ammoniaque avec élimination de tout leur oxygène aldéhydique pour donner des *hydramides;* ces derniers peuvent s'isomériser et donner des *glyoxalidines,* bases qui peuvent perdre H^2 et se transformer en *glyoxalines.*

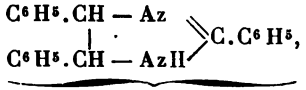
C'est ainsi que l'aldéhyde benzylique peut fournir successivement : l'hydrobenzamide, l'amarine et la lophine. L'union de l'aldéhyde et de l'ammoniaque se fait dans le rapport 3 : 2,

$$3\,C^6H^5.CHO + 2\,AzH^3 = C^{21}H^{18}Az^2 + 3\,H^2O.$$

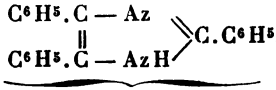
Les formules développées que l'on attribue généralement à ces corps sont celles-ci :



Hydrobenzamide.



Amarine
ou triphénylglyoxalidine.



Lophine
ou triphénylglyoxaline.

Les hydramides s'obtiennent facilement en maintenant

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XV, p. 469; 1898, et t. XVI, p. 103; 1899.

en contact l'aldéhyde et l'ammoniaque aqueuse concentrée : ce sont des corps faciles à préparer, en réalité peu stables, car les acides énergiques, même dilués, les décomposent en régénérant l'aldéhyde et en formant un sel ammoniacal, réaction inverse de celle qui les engendre. Leur propriété la plus curieuse est certainement de pouvoir se transformer par l'action de la chaleur seule ou par le contact des alcalis bouillants en corps isomères basiques que les acides même concentrés ne ramènent plus aux deux substances génératrices : ils forment des sels. La transformation directe par perte de H^2 en une autre base n'a été étudiée que pour le dérivé benzylique; mais, comme je le montrerai plus loin, c'est une réaction tout autre que celle exprimée par l'équation

$$C^{21}H^{18}Az^2 = C^{21}H^{16}Az^2 + H^2.$$

On pourrait certainement préparer les termes analogues en utilisant la réaction des dicétones sur l'ammoniaque en présence des aldéhydes, suivant le procédé que Radziszewski a employé pour la synthèse de la lophine, à partir du benzile et de l'aldéhyde benzoïque :

$$\begin{matrix} C^6H^5-CO+AzH^3 \\ C^6H^5-CO+AzH^3 \end{matrix} + OCH.C^6H^5 = \begin{matrix} C^6H^5-C-Az \\ \| \\ C^6H^5-C-AzH \end{matrix} \gg C-C^6H^5,$$

procédé susceptible d'extension d'après les recherches de MM. Japp et Robinson. La préparation de ces nouveaux corps, relativement pénible, m'aurait entraîné un peu loin et je me suis borné à l'étude des substances bien connues ou réputées telles.

Je me suis surtout proposé de mesurer les variations thermiques qui accompagnent leur formation et leurs diverses transformations; je me suis efforcé d'y joindre les sanctions expérimentales nécessaires.

L'hydrocinnamide faisait exception à la transformation en base isomère; son étude thermochimique a nécessité quelques recherches nouvelles.

J'ai, en outre, étudié le furfuramide et la furfurine, dérivés du furfurol, aldéhyde qui se rapproche à tant d'égards des aldéhydes aromatiques.

La deuxième Partie sera exposée dans l'ordre suivant :

I. — Hydrobenzamide. Amarine. Lophine.

II. — Anishydramide. Anisine.

III. — Furfuramide. Furfurine.

IV. — Hydrocinnamide.

V. — Sels des bases isomères des hydramides.

CHAPITRE I.

HYDROBENZAMIDE. — AMARINE. — LOPHINE.

Hydrobenzamide $C^{21}H^{18}Az^2$. — Ce corps, obtenu facilement en maintenant en contact l'aldéhyde benzylique avec l'ammoniaque aqueuse, a été purifié par cristallisation dans l'alcool; après analyse élémentaire très concordante, il a été soumis à la combustion et a donné, par gramme :

$8931^{cal},8$; $8968^{cal},4$; $8937^{cal},0$; $8949^{cal},3$; en moyenne $8946^{cal},6$

soit, par molécule de 298^{gr} :

	A volume constant.	A pression constante.
Chaleur de combustion.	$2666^{cal},1$	$2668^{cal},1$

d'où

$$C^{21} + H^{18} + Az^2 = C^{21}H^{18}Az^2 \text{ (hydrobenzamide solide)}. \quad -66^{Cal},8$$

Amarine $C^{21}H^{18}Az^2$. — Obtenue par isomérisation en maintenant l'hydrobenzamide à 130° pendant deux heures (Bertagnini). Après les purifications voulues, elle a été recristallisée dans l'alcool moyennement concentré; j'ai eu l'amarine fusible à 100°, chiffre communément indiqué; mais cette dernière ne répond pas à la composition $C^{21}H^{18}Az^2$. L'analyse donne, en effet, les résultats suivants, en centièmes :

C.....	82,06	81,94
H.....	6,23	6,69
H^2O (perdue à 105°).....	2,96; 2,89	2,99

tandis que le calcul, pour la formule $C^{21}H^{18}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$, exige :

C pour 100.....	82,08
H »	6,18
H^2O »	2,93

Pendant la perte d'eau à 105°, le produit se liquéfie d'abord, puis redevient complètement cristallisé; il ne fond plus qu'à 130°-131° et présente exactement la composition de l'amarine anhydre, comme le montrent les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{21}H^{18}Az^2$.
C pour 100.....	84,42	84,56
H »	6,12	6,04

Recristallisée dans l'éther *anhydre,* l'amarine déshydratée fond à 129°.

C'est donc à tort que Claus (1) a indiqué une amarine *allotropique* fondant à 126°, obtenue en maintenant l'amarine fusible à 100° pendant longtemps dans l'eau bouillante. Cet auteur indique que cette variété d'amarine fond de nouveau à 100° lorsqu'on la fait cristalliser dans l'éther; il est probable que l'éther employé n'était pas sec et que l'amarine, primitivement déshydratée par une température prolongée de 100°, a pu reprendre à cet éther l'eau nécessaire à l'hydratation. D'autres auteurs donnent 113° pour point de fusion de l'amarine. D'après mes recherches, il n'y a qu'*une* amarine : anhydre, elle fond à 130°-131°; hydratée, elle fond à 100°. Les divergences des points de fusion des divers auteurs proviennent vraisemblablement de l'état d'hydratation variable du produit.

(1) *Berichte,* t. XVIII, p. 1678.

Voici d'ailleurs les résultats des combustions des deux substances; rapportés au gramme, ils en montrent la profonde différence; celle-ci atteint $\frac{1}{30}$, c'est-à-dire plus de dix fois la sensibilité des méthodes calorimétriques.

I. — *Amarine fusible à* 130°-131°.

Chaleur de combustion par gramme :

$8884^{cal},4$; $8898^{cal},9$; 8906^{cal}; moyenne $8896^{cal},6$.

II. — *Amarine fusible à* 100°.

Chaleur de combustion par gramme :

$8624^{cal},2$; $8648^{cal},9$; $8636^{cal},9$; moyenne $8636^{cal},6$.

On déduit de ces chiffres, par molécule d'amarine :

	A volume constant.	A pression constante.
I. Anhydre, chaleur de combustion ..	$2651^{Cal},2$	$2653^{Cal},2$
II. Hydratée » » ..	$2651^{Cal},4$	$2653^{Cal},4$

et, pour chaleur de formation :

I. De l'amarine anhydre.....	$-51^{Cal},9$
II. De l'amarine hydratée.....	$-52^{Cal},1$

cette dernière valeur étant calculée à partir de

$$C^{21} + H^{18} + Az^2 + \tfrac{1}{2}H^2O \text{ liq.}$$

Comme il fallait s'y attendre, la méthode des combustions ne peut pas ici permettre de décider de la chaleur de formation de l'hydrate à partir du corps anhydre, car une erreur de $\frac{1}{1000}$ sur la chaleur de combustion entraîne avec elle des résultats inexacts; aussi ai-je préféré déterminer directement cette valeur en dissolvant successivement l'amarine et son hydrate dans l'acide acétique dilué (2 mol. $= 1^{lit}$). J'ai pris 1 molécule de base et 30 d'acide;

les dissolutions ont été instantanées, ainsi que les dégagements de chaleur; j'ai trouvé :

Chaleur de dissolution et de neutralisation de l'amarine anhydre..... $6^{Cal},1$
Chaleur de dissolution et de neutralisation de l'amarine hydratée..... $4^{Cal},3$

d'où

(α) $C^{21}H^{18}Az^2$ sol. + $\frac{1}{2}H^2O$ liq. = $C^{21}H^{18}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$ sol. $+1^{Cal},8$
(β) $C^{21}H^{18}Az^2$ sol. + $\frac{1}{2}H^2O$ sol. = $C^{21}H^{18}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$ sol. $+1^{Cal},1$

En combinant la donnée (α) avec les chiffres des expériences II, on a pour chaleur de formation de l'amarine anhydre, d'après celle de son hydrate, $-53^{Cal},9$; ce qui revient à dire que les chaleurs de combustion concordaient autant qu'on pouvait le désirer.

On peut donc adopter avec une certitude voisine de 1^{Cal} la valeur moyenne des deux séries d'expériences et écrire que :

$C^{21} + H^{18} + Az^2 = C^{21}H^{18}Az^2$ amarine solide..... $-52,9^{Cal}$
$C^{21} + H^{18} + Az^2 + \frac{1}{2}H^2O$ { liq. $= C^{21}H^{18}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$ sol. $-51,1$; sol. $= C^{21}H^{18}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$ sol. $-51,8$

Lophine $C^{21}H^{16}Az^2$. — Celle que j'ai utilisée provenait de l'action de l'ammoniaque sur une solution alcoolique de benzile et d'aldéhyde benzylique (Radziszewski). Sa combustion a dégagé par gramme :

$8729^{cal},1$; $8748^{cal},3$; $8730^{cal},7$; en moyenne $8736^{cal},0$,

soit, pour une molécule de 296^{gr} :

	A volume constant.	A pression constante.
Chaleur de combustion...	$2585^{Cal},85$	$2587^{Cal},6$

et pour chaleur de formation :

$C^{21} + H^{16} + Az^2 = C^{21}H^{16}Az^2$ lophine solide..... $-55^{Cal},3$

De ces diverses valeurs on peut tirer les conclusions suivantes :

Si l'on considère la chaleur de formation de l'hydrobenzamide d'après son mode de préparation, on trouve :

$$3\,C^6H^5,CHO\ \text{liq.} + 2\,AzH^3\ \text{diss.}$$
$$= (C^6H^5,CH)^3Az^2\ \text{sol.} + 3\,H^2O\ \text{liq.}\ldots\ +2\times11^{Cal}$$

c'est-à-dire beaucoup moins que dans l'union des acides forts avec l'ammoniaque; aussi ceux-ci le décomposent-ils en ses générateurs. Cette valeur est aussi beaucoup plus faible que dans l'union de l'ammoniaque avec l'aldéhyde formique ($16^{Cal},6$) et, en effet, j'ai constaté que l'hydrobenzamide, en contact à froid avec CH^2O dissous, se décompose *totalement* en aldéhyde benzylique et hexaméthylène-amine. Vu l'insolubilité de l'hydrobenzamide, il faut plusieurs semaines et une agitation fréquente; à chaud, la transformation est immédiate. Par contre, l'acide carbonique de l'air ne décompose pas l'hydrobenzamide d'une façon sensible; toutefois, la substance présente alors nettement l'odeur de l'aldéhyde; peut-être y a-t-il un commencement d'action, qui s'arrête rapidement.

On a encore :

$$\text{Hydrobenzamide} = \text{amarine}\ldots\ +13^{Cal},9$$

Aussi l'amarine est-elle d'une nature essentiellement différente; outre la basicité qu'elle a acquise et dont il sera parlé ultérieurement, elle est indécomposable par les acides et l'aldéhyde formique. En dehors de toute idée sur sa constitution, on a

$$3\,C^6H^5,CHO\ \text{liq.} + 2\,AzH^3\ \text{diss.}$$
$$= C^{21}H^{18}Az^2(\text{amar. sol.}) + 3\,H^2O\ \text{liq.}\ldots\ +2\times17^{Cal},95$$

chiffre supérieur à la saturation par l'ammoniaque dissoute de tous les acides connus.

La formation de la lophine par le benzile et l'aldéhyde benzylique donne

$$(C^6H^5,CO)^2 \text{ sol.} + C^6H^5,CHO \text{ liq.} + 2AzH^3 \text{ diss.} = C^{21}H^{16}Az^2 \text{ sol.} + 3H^2O \text{ liq...} + 2 \times 22^{Cal},2$$

Comme pour l'amarine, on en déduit que les acides ne sauraient enlever l'ammoniaque, tout au moins pour retourner aux générateurs.

Les transformations de l'hydrobenzamide et de l'amarine en lophine, par perte de H^2, dégageraient respectivement $11^{Cal},5$ et $-2^{Cal},4$; mais cette réaction, lorsqu'on l'effectue (vers 250°-300°), se passe autrement; il ne se dégage pas d'hydrogène; j'ai reconnu qu'il se faisait de l'ammoniaque et $\frac{1}{6}$ environ d'hydrocarbures, principalement du toluène (identifié par son point d'ébullition 131° et le point de fusion de son dinitrodérivé, 70°). On peut donc représenter la réaction pour la plus grande partie par l'équation

$$7C^{21}H^{18}Az^2 \text{ sol.} = 6C^{21}H^{16}Az^2 \text{ sol.} + 2AzH^3 \text{ gaz} + 3C^7H^8 \text{ liq.}$$

Elle dégage $7 \times 23^{Cal},8$ avec l'hydrobenzamide et $7 \times 9^{Cal},95$ avec l'amarine. C'est l'hydrogénation totale d'une molécule génératrice qui permet l'oxydation des six autres.

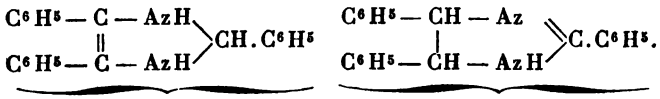
L'amarine oxydée directement donne :

$$C^{21}H^{18}Az^2 \text{ sol.} + O = C^{21}H^{16}Az^2 \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} + 66^{Cal},6$$

C'est aussi un des procédés de préparation de la lophine.

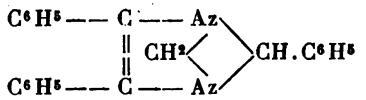
Action de l'aldéhyde formique sur l'amarine. — Cette action a été tentée, parce que le chiffre $16^{Cal},6$, qui représente la chaleur dégagée par 1 molécule d'ammoniaque sur l'aldéhyde formique, s'éloigne relativement peu de $17^{Cal},95$ qui représente celle de la même base sur l'aldéhyde benzylique pour donner l'amarine et aussi, dans le cas où la réaction décomposante ne se ferait pas, pour voir

si l'amarine répond à la formule symétrique ou à la formule dissymétrique, point sur lequel les opinions sont très partagées.

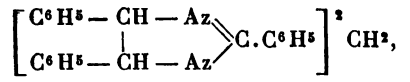


Symétrique. Dissymétrique.

Il pouvait se faire, en effet, que l'on obtînt les composés



ou



correspondant à l'union de l'amarine et de l'aldéhyde formique avec élimination d'eau, chacun des schémas se rapportant respectivement, le premier, à la formule symétrique, le second, à la formule dissymétrique.

En réalité, je suis arrivé à un tout autre résultat. En ajoutant à une solution alcoolique tiède d'amarine la quantité équimoléculaire de CH^2O, on obtient par le refroidissement des aiguilles blanches, nacrées, fusibles vers 145° et répondant à la formule $C^{21}H^{18}Az^2,CH^2O$, d'après l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	79,95	80,48
H pour 100.....	6,52	6,09

Ce produit est monobasique vis-à-vis du tournesol, comme l'amarine ; il a fallu pour le saturer 11,22 pour 100 d'acide chlorhydrique au lieu de 11,12 calculé.

L'aldéhyde formique n'y est que faiblement combiné : une température soutenue de 180° fait perdre à l'amarine-

aldéhyde formique 8,57 pour 100 de son poids, alors que le départ de CH^2O exige 9,14. Le départ de l'aldéhyde formique en nature montre que l'élimination de l'eau n'a pas eu lieu lors de la combinaison et que celle-ci est faible. L'ammoniaque détruit l'amarine-aldéhyde formique quantitativement en donnant de l'amarine et de l'hexaméthylène-amine; cette circonstance permet même d'y doser l'aldéhyde formique directement : on chauffe la substance au bain-marie dans un ballon scellé avec un excès d'ammoniaque titrée. La perte d'alcalinité du mélange de la substance et de l'ammoniaque permet de déterminer la proportion d'ammoniaque neutralisée par l'aldéhyde formique et, partant, ce dernier. On a ainsi trouvé 9,27 pour 100 CH^2O au lieu de 9,14 théorique.

Ces résultats ne permettent, en somme, aucune conclusion dans le sens cherché; ils montrent, avant tout, une profonde différence entre l'hydrobenzamide et son isomère, l'amarine.

CHAPITRE II.

ANISHYDRAMIDE. ANISINE.

Comme la chaleur de formation de l'aldéhyde anisique n'a pas été déterminée, j'ai été amené à étudier ce point afin de pouvoir établir les relations thermochimiques qui existent entre cet aldéhyde et ses combinaisons ammoniacales.

Aldéhyde anisique $C^8H^8O^2$. — Très récemment distillé, bouillant à 248°-249°, parfaitement neutre, ce produit a donné pour chaleur de combustion par gramme :

$7096^{cal},0$; $7117^{cal},2$ et $7110^{cal},1$; en moyenne $7107^{cal},8$;

soit pour 1 molécule $= 136^{gr}$:

Chaleur de combustion à volume constant	$966^{Cal},7$
» à pression constante	$967^{Cal},3$

et pour chaleur de formation

$$C^8 + H^8 + O^2 = C^8H^8O^2 \text{ liq.} \ldots\ldots + 63^{Cal},1$$

On en déduit pour la transformation en acide anisique :

$$C^8H^8O^2 \text{ liq.} + O = C^8H^8O^3 \text{ sol.} \ldots\ldots + 72^{Cal},2$$

Anishydramide $(C^8H^8O)^3Az^2$. — Préparé d'après les indications de Cahours, le corps que j'ai utilisé fondait à 125°-127°. Sa combustion a donné par gramme

$$7810^{cal},7;\quad 7851^{cal},4 \text{ et } 7849^{cal},1;\quad \text{en moyenne } 7837^{cal},1;$$

d'où l'on déduit pour 1 molécule = 388^{gr} :

Chaleur de combustion à volume constant	$3040^{Cal},8$
» à pression constante .	$3042^{Cal},8$

et pour chaleur de formation :

$$C^{24} + H^{24} + Az^2 + O^3 = C^{24}H^{24}Az^2O^3 \text{ sol.} \ldots + 48^{Cal},4$$

Anisine $C^{24}H^{24}Az^2O^3$. — Préparée suivant les indications de Bertagnini, c'est-à-dire en chauffant le corps précédent à 160°, purifiée ensuite et finalement cristallisée dans l'alcool aqueux, l'anisine fond à 101°. Son analyse et l'action de la chaleur à 110° permettent de lui attribuer la formule d'un hydrate à 1 molécule d'eau :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{24}H^{24}Az^2O^3,H^2O$.
C pour 100.....	70,79	70,93
H pour 100.....	6,95	6,40
H^2O pour 100 (perte à 110°).	4,39 / 4,37	4,43

Pendant l'échauffement à 110°, l'hydrate fond totalement, mais ne cristallise pas ensuite, comme le fait l'amarine; l'anisine reste sous forme d'une masse vitreuse, incolore; reprise par le benzène sec, elle cristallise con-

fusément par l'évaporation du solvant et ne fond plus que vers 109°. Le produit anhydre, vitreux, brûlé dans la bombe a dégagé pour 1^{gr} :

$$7801^{cal},9 \quad \text{et} \quad 7788^{cal},8; \quad \text{en moyenne } 7795^{cal},35.$$

D'où :

	A volume constant.	A pression constante
Chaleur de combustion.....	$3024^{Cal},6$	$3026^{Cal},6$

et pour chaleur de formation :

$$C^{24} + H^{24} + Az^2 + O^3 = C^{24}H^{24}Az^2O^3 \text{ sol.} \ldots + 64^{Cal},6$$

Les diverses valeurs trouvées ci-dessus conduisent aux résultats suivants :

	Cal
$3\,C^8H^8O^2$ liq. $+ 2\,AzH^3$ diss. $= (C^8H^8O)^3Az^2$ sol. $+ 3\,H^2O$ liq.	$+ 2 \times 12,05$
$3\,C^8H^8O^2$ liq. $+ 2\,AzH^3$ diss. $= C^{24}H^{24}Az^2O^3$ (anisine) sol. $+ 3\,H^2O$ liq.....	$+ 2 \times 20,1$
Anishydramide = anisine.....	$+ 16,2$

On obtient ainsi des nombres essentiellement comparables à ceux qui se rapportent aux dérivés benzyliques.

CHAPITRE III.

FURFURAMIDE ET FURFURINE.

Furfuramide $(C^5H^4O)^3Az^2$. — C'est le produit que l'on obtient par l'action à froid de l'ammoniaque aqueuse sur l'aldéhyde pyromucique ou furfurol $C^5H^4O^2$. La combustion a donné pour 1^{gr} :

$$6821^{cal},4 \quad \text{et} \quad 6819,4; \quad \text{en moyenne } 6820^{cal},4.$$

Soit, pour 1 molécule $= 268^{gr}$:

	A volume constant.	A pression constante.
Chaleur de combustion.....	$1827^{Cal},87$	$1828^{Cal},15$

et pour chaleur de formation :

$$C^{15} + H^{12} + Az^2 + O^3 = C^{15}H^{12}Az^2O^3 \text{ sol.} \ldots + 0^{Cal},35$$

Furfurine $C^{15}H^{12}Az^2O^3$. — Bertagnini a montré qu'en maintenant le furfuramide à 110°-120° pendant une demi-heure, on le transforme en base isomère ou furfurine. En suivant de près la marche de l'opération, on peut saisir sur le fait le dégagement de chaleur produit par l'isomérisation; 15^{gr} à 20^{gr} de l'hydramide sont chauffés dans un ballon placé au milieu d'un bain d'huile porté à 115°; dès que la fusion du furfuramide est totale, la réaction s'annonce par un grésillement dû sans doute à l'expulsion de traces d'eau et se manifeste ensuite par une élévation de température de la masse en transformation pouvant atteindre 50°-60°, laquelle persiste pendant quatre ou cinq minutes; après ce temps, la réaction étant achevée, le thermomètre baisse. Pendant la transformation, la température du bain ne varie que de quelques degrés. Purifiée par passage à l'état de bioxalate, la furfurine s'obtient finalement en cristaux fusibles à 116° anhydres. Sa combustion dégage par gramme :

$6755^{cal},4$; $6763^{cal},8$ et $6745^{cal},5$; moyenne $6754^{cal},9$,

soit, pour 1 molécule = 268^{gr} :

	Cal
Chaleur de combustion à volume constant....	1810,32
» à pression constante..	1810,6
Chaleur de formation	+17,9

Si l'on se reporte aux équations génératrices, on a :

	Cal
$3C^6H^4O^2$ liq. + $2AzH^3$ diss. = $(C^6H^4O)^3Az^2$ sol. + $3H^2O$ liq.	$+2\times 8,1$
$3C^6H^4O^2$ liq. + $2AzH^3$ diss. = $C^{15}H^{12}Az^2O^3$ (furfurine) sol. + $3H^2O$ liq....	$+2\times 16,7$
Furfuramide sol. = furfurine sol.	+17,55

valeurs qui prêtent aux mêmes considérations que celles relatives à l'aldéhyde benzylique.

CHAPITRE IV.

HYDROCINNAMIDE.

L'hydrocinnamide ou cinnhydramide $C^{27}H^{24}Az^2$, découvert par Laurent (1), résulte de l'union de l'aldéhyde cinnamique et de l'ammoniaque avec élimination d'eau :

$$3C^9H^8O + 2AzH^3 = C^{27}H^{24}Az^2 + 3H^2O.$$

Son caractère dominant parmi les autres hydramides est d'être inattaquable par l'acide chlorhydrique bouillant et par les solutions alcooliques de potasse; ces faits ont été établis par Laurent. M. Peine (2) a plus tard confirmé la remarquable stabilité de l'hydrocinnamide; l'acide chlorhydrique fumant ne l'attaque pas même à 250°; la chaleur ne l'isomérise pas; à température suffisamment élevée, il se détruit sans donner aucun produit défini. Ces faits sont très intéressants : c'est pourquoi j'ai cru devoir étudier cette substance au point de vue thermochimique dans le but d'en définir exactement le caractère.

Formule. — Tout d'abord, la lecture du travail de M. Peine suscite des observations que j'ai cherché à élucider. Ce savant n'a pas trouvé, au produit immédiat de l'action de l'aldéhyde sur l'ammoniaque, la formule

$$C^{27}H^{24}Az^2$$

admise par Laurent; les teneurs en carbone sont notablement plus faibles et s'accordent mieux avec la formule

$$C^{54}H^{51}Az^5$$

qui résulterait de la réaction suivante

$$6C^9H^8O + 5AzH^3 = C^{54}H^{51}Az^5 + 6H^2O.$$

(1) *Revue scientifique*, t. X, p. 119; 1842.
(2) *Berichte*, t. XVII, p. 2110; 1884.

Voici, d'ailleurs, la moyenne des analyses de M. Peine en regard des chiffres théoriques des formules :

	Trouvé pour 100.	Calculé pour 100 pour $C^{54}H^{51}Az^5$.	Calculé pour 100 pour $C^{27}H^{24}Az^2$.
C.....	84,35	84,27	86,17
H.....	7,07	6,63	6,38
Az.....	7,69	9,10	7,45

Ce qui frappe dans ces analyses, c'est que l'élément le plus variable quand on passe d'une formule à l'autre, c'est-à-dire l'azote, a été trouvé de beaucoup inférieur au chiffre 9, 10 exigé par la théorie. Aussi me suis-je demandé si ce corps ne serait pas un hydrate, comme l'amarine ou l'anisine. En effet, la formule $C^{27}H^{24}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$ exige

	Pour 100.		
C.....	84,15		
H.....	6,49		
Az.....	7,27	O...	2,09

Ces chiffres s'accordent beaucoup mieux avec les résultats de M. Peine qu'avec la formule $C^{54}H^{51}Az^5$.

Du même coup s'explique cette particularité que le corps $C^{54}H^{51}Az^5$, fusible à 106°-108°, donne un chlorhydrate $C^{27}H^{24}Az^2, HCl$, d'où l'ammoniaque précipite la base $C^{27}H^{24}Az^2$, fusible aussi à 106°; cela devient évident avec la formule $C^{27}H^{24}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$, le produit final étant alors identique au produit initial et hydraté comme lui.

Je me suis attaché à la vérification de ces conséquences. J'ai tout d'abord confirmé la formule $C^{27}H^{24}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$ par l'analyse élémentaire :

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	83,87; 84,20	84,15
H pour 100.....	6,87; 6,98	6,49
Az pour 100.....	7,59; 6,93	7,27

et j'ai établi la non-existence du corps $C^{54}H^{51}Az^5$, soi-disant obtenu comme produit intermédiaire. Ce produit sature, vis-à-vis du tournesol, 12,83 pour 100 de SO^4H^2 et 9,01 de HCl; la théorie exige respectivement 12,73 et 9,49 pour 100 de ces acides pour la formule

$$C^{27}H^{24}Az^2, \tfrac{1}{2}H^2O,$$

tandis que le corps $C^{54}H^{51}Az^5$ devrait, en se décomposant selon l'équation

$$C^{54}H^{51}Az^5 + 3RH = 2C^{27}H^{24}Az^2.RH + AzH^4R,$$

prendre une fois et demie plus d'acide. En opérant avec une quantité notable de substance à 84,15 pour 100 de carbone et un excès de HCl en solution alcoolique, puis portant à l'ébullition, précipitant le chlorhydrate formé par addition d'eau (car il est sensiblement insoluble dans l'alcool dilué) et évaporant le liquide filtré à siccité, on n'obtient qu'un résidu insignifiant, ne donnant aucune coloration avec le réactif de Nessler. Avec les doses mises en œuvre, j'aurais dû avoir plus d'un demi-gramme de sel ammoniac. Enfin la base précipitée du chlorhydrate fond à 107° et ne contient aussi que 84 pour 100 de carbone.

Action de la chaleur et de l'oxygène. — Le moyen radical de trancher la question, sans recourir aux expériences précédentes, eût été de doser l'eau par dessiccation dans une étuve chauffée convenablement; malheureusement, ce procédé est impraticable parce que, même avant 100°, l'hydrate d'hydrocinnamide jaunit, s'altère et peut même perdre au delà du poids théorique. Cette difficile déshydratation est à rapprocher de celle de l'amarine qui ne s'effectue que lentement à 105°; mais on peut la manifester ainsi que les phénomènes concomitants, par l'expérience suivante : on place au fond d'un ballon scellé plein d'air quelques décigrammes d'hydrocinnamide et on le maintient au-dessus d'un bain-marie bouillant pendant

plusieurs heures. La substance fond en partie et jaunit; après le refroidissement, le haut du ballon est constellé de gouttelettes d'eau (non alcalines comme le voudrait un départ de AzH^3); l'analyse du gaz donne la composition suivante :

	I.	II.	Composition de l'air enfermé avant l'exp.
CO^2	0,0	0,0	0,00
O	19,6	19,51	20,85
Az	80,4	80,49	79,15

Il y a donc eu oxydation sans formation d'acide carbonique, la quantité d'oxygène absorbé répondant à 1,5 pour 100 environ du poids de substance employé; de plus, l'air du ballon possède une forte odeur d'essence d'amandes amères, ce qui porte à croire que l'oxydation a porté sur la partie $C^6H^5.CH$ du groupe

$$C^6H^5.CH = CH - CH$$

constitutif de l'hydrocinnamide. Ces phénomènes d'oxydation se produisent également à la température ordinaire : conservé en flacons, l'hydrocinnamide jaunit et possède bientôt l'odeur de l'aldéhyde benzoïque. C'est le côté exposé à la lumière qui s'attaque le plus rapidement.

L'hydrocinnamide déshydraté se dissout très facilement dans le benzène, mais s'en sépare en cristaux jaunes, impurs, dont le point de fusion s'élève jusqu'à 131°. Comme pour l'amarine et l'anisine, la déshydratation élève le point de fusion.

Chaleur de formation. — Ces faits montrent la difficulté de partir du produit anhydre pour la détermination de la chaleur de formation. Aussi ai-je employé l'hydrate, quitte à retrancher de la valeur obtenue $1^{Cal},8$, chiffre trouvé pour le $\frac{1}{2}H^2O$ de l'amarine. L'erreur, possible de ce chef, est si minime qu'il est plus légitime de

partir de l'hydrate bien défini que du corps déshydraté qui a pu s'altérer. (En fait, on trouve avec ce dernier environ $\frac{1}{150}$ de moins pour chaleur de combustion moléculaire). L'hydrate a donné, par gramme,

$$8964^{cal},8 \quad \text{et} \quad 8960^{cal},8; \quad \text{en moyenne } 8962^{cal},8.$$

Soit, pour une molécule $C^{27}H^{24}Az^2,\frac{1}{2}H^2O = 385^{gr}$,

	A vol. const.	A press. const.
Chaleur de combustion....	$3450^{Cal},68$	$3453^{Cal},5$

d'où, pour chaleurs de formation,

$C^{27} + H^{24} + Az^2 + \frac{1}{2}H^2O$ liq. $= C^{27}H^{24}Az^2,\frac{1}{2}H^2O$ crist. $\quad -79^{Cal},4$

$C^{27} + H^{24} + Az^2 = C^{27}H^{24}Az^2$ sol. (calculé)..... $\quad -81^{Cal},2$

et, par suite, pour l'équation génératrice

$3C^9H^8O$ liq. $+ 2AzH^3$ diss. $= C^{27}H^{24}Az^2$ sol.
$+ 3H^2O$ liq..... $+ 2 \times 24^{Cal},2$

Ce chiffre $24^{Cal},2$ mérite toute attention; il dépasse même ceux qui correspondent aux formations similaires de l'amarine, de l'anisine et de la furfurine et *fait rentrer l'hydrocinnamide dans la classe des glyoxalidines*. Sa grandeur suffit à elle seule à expliquer la stabilité de l'hydrocinnamide; il n'y aurait qu'à répéter ce que j'ai dit précédemment à propos de l'amarine. Cela revient à dire que l'action de l'ammoniaque sur l'aldéhyde cinnamique engendre du premier coup la base isomérique du véritable hydrocinnamide; celui-ci est inconnu et le nom de *cinnamine* conviendrait mieux pour désigner cette base.

S'il en est ainsi, l'hydrocinnamide doit posséder quelques-unes des propriétés de l'amarine; en effet, j'ai pu préparer des sels, une combinaison avec l'azotate d'argent et enfin le faire réagir sur les éthers halogénés comme on l'avait fait pour l'amarine.

Sels. — M. Peine avait préparé un chlorhydrate

$$C^{27}H^{24}Az^2.HCl,3H^2O$$

et un chloroplatinate $(C^{27}H^{24}Az^2.HCl)^2PtCl^4$. On prépare facilement d'autres sels en ajoutant à une solution alcoolique tiède d'hydrocinnamide la quantité d'acide correspondant à 1 équivalent : le sel cristallise par le refroidissement. J'ai ainsi obtenu divers sels, tous presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, neutres au tournesol.

Azotate $C^{27}H^{24}Az^2.AzO^3H$. — Aiguilles fondant à 137° après s'être colorées quelques degrés auparavant.

Sulfate $(C^{27}H^{24}Az^2)^2SO^4H^2$. — Analyse : trouvé SO^4H^2, 11,18 pour 100 au lieu de 11,53. Aiguilles fondant totalement à 195°, après avoir présenté un retrait de 170° à 180°, puis s'être colorées en rouge de 180° à 195°.

Lactate $C^{27}H^{24}Az^2.C^3H^6O^3$. — Analyse : trouvé pour 100 : C, 77,35 ; H, 6,33 ; calculé : C, 77,25 ; H, 6,44. Aiguilles fusibles à 168°. Il est remarquable de voir l'hydrocinnamide donner un lactate cristallisé, alors que l'amarine ne donne qu'un sirop épais que la chaleur du bain-marie dissocie ; ce fait semble assigner à l'hydrocinnamide une basicité plus forte que celle de l'amarine, en relation possible avec la plus grande chaleur de réaction dans l'équation génératrice.

Hydrocinnamide azotate d'argent

$$(C^{27}H^{24}Az^2)^2AzO^3Ag.$$

On sait que l'amarine donne avec l'azotate d'argent une combinaison $(C^{24}H^{18}Az^2)^2AzO^3Ag$ soluble dans le chloroforme. Le produit correspondant dérivé de l'hydrocinnamide se prépare très aisément en mêlant les solutions alcooliques des deux constituants ; il se précipite une poudre fine qui, après lavages à l'alcool et à l'eau, correspond à la formule ci-dessus. Cette substance est extrê-

mement soluble dans le chloroforme, d'où elle se sépare après évaporation sous forme d'un vernis contenant 11,55 pour 100 d'Ag au lieu de 11,71 calculé. La substance pulvérulente obtenue immédiatement contient généralement un peu plus de métal (12 pour 100); c'est une poudre très faiblement jaune qui s'électrise fortement par la moindre friction, fusible à 162° en un liquide noir, épais.

Action des éthers halogénés. — L'iodure de méthyle ajouté à une solution éthérée ou alcoolique d'hydrocinnamide y produit des cristaux aiguillés dont la masse s'accroît lentement, en même temps que l'alcalinité disparaît. Ces cristaux, fusibles à 185°, contiennent 24,14 pour 100 d'iode alors que la formule $C^{27}H^{24}Az^2,ICH^3$ en exige 24,51. Dans les eaux-mères on trouve un iodhydrate visqueux. Il est probable que les cristaux sont un mélange contenant à la fois

$$C^{27}H^{24}Az^2IH \text{ et } ICH^3 \quad \text{et} \quad C^{27}H^{23}(CH^3)Az^2,ICH^3;$$

je n'ai pas cherché à approfondir ce point.

Le chlorure de benzyle donne également des cristaux qui, repris par l'alcool, correspondent au chlorhydrate $C^{27}H^{24}Az^2.HCl,3H^2O$, ainsi que le montrent les résultats suivants relatifs à ce sel et à son chloroplatinate (séché à 100°) :

	Trouvé pour 100.	Calculé pour 100.
Eau.....	11,48	11,57
Cl(chlorhyd. déshydraté).	8,39	8,60
Pt(chloropl. sec).....	16,82; 16,66	16,77

Le chlorhydrate sec fondait à 225°; M. Peine avait indiqué 220°-221°, ainsi que la formule à 3 molécules d'eau. Il n'y a donc pas de doute sur la nature des cristaux. Comme conséquence on devrait trouver dans les

eaux-mères le chlorobenzylate de benzylamarine formé en vertu de la réaction

$$2\,C^{27}H^{24}Az^2 + 2\,C^6H^5,CH^2Cl = C^{27}H^{24}Az^2,HCl + C^{27}H^{23}(C^7H^7)Az^2,C^6H^5,CH^2Cl.$$

Ces eaux-mères évaporées fournissent un sel visqueux que j'ai transformé en chloroplatinate. Ce dernier a donné 14,98 et 14,71 pour 100 de Pt, chiffre qui correspond plutôt au chloroplatinate du chlorobenzylate

$$(C^{27}H^{24}Az^2,C^7H^7Cl)^2PtCl^4,$$

qui contient 14,52 pour 100 de Pt, qu'au chloroplatinate du chlorobenzylate de benzylamarine

$$[C^{27}H^{23}(C^7H^7)Az^2,C^7H^7Cl]^2PtCl^4$$

qui n'en contient que 12,73 pour 100. Il est prudent de ne pas se prononcer sur ces produits non cristallisés. Ce qu'il faut retenir de ces réactions, c'est que les éthers halogénés réagissent sur l'hydrocinnamide comme avec une base forte non tertiaire : la réaction s'effectue entre plusieurs molécules comme dans les réactions avec les amines non tertiaires et l'ammoniaque.

En résumé, le corps $C^{54}H^{51}Az^5$ n'existe pas; l'hydrocinnamide est une glyoxalidine, il cristallise avec $\frac{1}{2}H^2O$; sa formule n'est pas

$$\begin{matrix} C^9H^8{=}Az \\ C^9H^8{=}Az \end{matrix}\!\!>\!C^9H^8,$$

mais

$$\begin{matrix} C^8H^7{-}CH{-}Az \\ | \\ C^8H^7{-}CH{-}AzH \end{matrix}\!\!>\!C{-}C^8H^7 \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} C^8H^7{-}C{-}AzH \\ \| \\ C^8H^7{-}C{-}AzH \end{matrix}\!\!>\!CH{-}C^8H^7$$

suivant que l'on adopte la formule symétrique ou la formule dissymétrique pour les glyoxalidines. Cela découle des analyses, de sa chaleur de formation, de sa stabilité et de toutes ses autres propriétés.

CHAPITRE V.

SELS DES BASES ISOMÈRES DES HYDRAMIDES. ACTION DE L'ALDÉHYDE BENZOIQUE SUR LE CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE.

L'étude thermochimique des sels d'amarine, d'anisine ou d'hydrocinnamide est très difficile, car ces corps sont fort peu solubles dans l'eau, et les bases, sensiblement insolubles. Il me semblait cependant utile de définir exactement la basicité de ces substances; le chlorhydrate de furfurine, qui est relativement soluble, m'a permis de combler cette lacune, dans la mesure du possible, et j'ai profité de cette circonstance pour justifier plus complètement les notions développées plus haut sur la résistance aux acides des bases isomères des hydramides, dont la stabilité contraste avec la facile destruction de ces derniers.

En général, on peut préparer aisément les divers sels en opérant comme je l'ai indiqué pour les sels de l'hydrocinnamide; j'ai préparé ainsi quelques nitrates : le nitrate d'amarine, fusible à 165°, et le nitrate d'anisine, fusible vers 154° en se décomposant.

A la rigueur, pour l'amarine, nous avions déjà un terme de comparaison; j'ai trouvé en effet que l'acide acétique en grand excès dégageait $6^{Cal},1$ en se combinant à l'amarine solide pour donner l'acétate dissous, dans des conditions où la dissociation est annulée sensiblement; sachant que les chlorures dégagent en général, pour les bases de cet ordre (PbO, ZnO, CuO, etc.) environ 1^{Cal} de plus, on aurait 7^{Cal} pour chaleur de neutralisation de l'amarine solide par HCl dissous pour former le chlorhydrate dissous. Mais ce sont là des conjectures et j'ai préféré étudier complètement le chlorhydrate de furfurine.

J'ai trouvé, vers 16° :

	Cal
I. Chal. de diss. de $C^{15}H^{12}Az^2O^3HCl$ (5^{lit} et 10^{lit} H^2O).....	$-4,74$ et $-4,76$
II. $C^{15}H^{12}Az^2O^3.HCl$ diss. (10^{lit}) + KOH (2^{lit}) = $C^{15}H^{12}Az^2O^3$ crist. + KCl (12^{lit}).....	$+7,1$
III. $C^{15}H^{12}Az^2O^3$ crist. (12^{lit}) + HCl (2^{lit}) = $C^{15}H^{12}Az^2O^3.HCl$ diss. (14^{lit}).....	$+6,55$

Les $7^{Cal},1$ de l'expérience II ne se dégagent pas d'un seul coup; à la précipitation de la furfurine, sous forme amorphe, correspond un dégagement instantané de 7^{Cal} environ, suivi d'un deuxième dégagement de quelques dixièmes de calorie dû à la transformation de la furfurine amorphe en furfurine cristallisée. La somme

$$6^{Cal},55 + 7^{Cal},1 = 13^{Cal},65$$

s'éloigne peu de $13^{Cal},7$, chaleur de saturation de KOH diss. par HCl diss.; ce qui confirme les chiffres trouvés.

De ces données on déduit :

$C^{15}H^{12}Az^2O^3$ sol. + HCl gaz = $C^{15}H^{12}Az^2O^3.HCl$ sol. $+28^{Cal},7$

C'est là un résultat qui mérite quelque attention, car il va nous permettre de discuter plus avant la cause de l'impossibilité d'hydrater ces sortes de bases; si l'on écrit l'équation générale de formation des glyoxalidines sous la forme

3 aldéhyde liquide + 2 AzH^3 diss.
= glyoxalidine sol. + 3 H^2O liq..... $+2\times x$

on a :

	Cal
Pour l'amarine.....	$x = 17,95$
Pour l'anisine.....	$x = 20,1$
Pour la furfurine..... ...	$x = 16,7$
Pour l'hydrocinnamide.....	$x = 24,2$

c'est-à-dire x toujours plus grand que la chaleur dégagée dans l'union de l'ammoniaque et des acides dissous; d'où résulte l'impossibilité de retourner aux générateurs par l'action de ces derniers. Un *acide concentré* sera également impuissant, car il faut tenir compte de ce fait expérimental qu'une moitié de l'acide s'unira d'abord à la base pour donner un sel, tandis que l'autre moitié perdra une partie de son énergie en s'unissant aux $3H^2O$ nécessaires à la réaction. C'est ainsi que le calcul fait avec la furfurine, où x est le plus faible et dans les conditions les plus favorables à la réaction décomposante, montre qu'il y a une absorption de $8^{Cal},5$ pour réaliser l'équation suivante :

$$C^{15}H^{12}Az^2O^2.HCl\ sol. + HCl\ dans\ 3H^2O = 3C^5H^4O^2\ liq. + 2AzH^4Cl\ sol.$$

Ce raisonnement s'appliquerait évidemment à d'autres acides et à d'autres bases, mais il était nécessaire de l'appuyer sur une donnée réelle; c'est pourquoi j'ai tenu au moins à étudier un sel.

Il se trouve d'ailleurs fortement légitimé par les considérations et les expériences suivantes; en renversant l'équation relative au chlorhydrate de furfurine, on aurait, par l'action du furfurol sur le chlorhydrate d'ammoniaque, un dégagement de chaleur de $8^{Cal},5$.

J'ai précisément effectué cette réaction, non pas avec le furfurol, corps de nature relativement instable, mais avec l'aldéhyde benzoïque : conformément aux prévisions thermochimiques on peut réaliser le déplacement de l'acide chlorhydrique de son sel ammoniacal avec formation de chlorhydrate d'amarine. Voici les conditions où il suffit de se placer pour effectuer cette curieuse réaction :

Du sel ammoniac pulvérisé, délayé dans son poids d'aldéhyde benzoïque, est placé dans un petit ballon chauffé au bain d'huile à 180°-185°, c'est-à-dire au voisinage du point d'ébullition de l'aldéhyde. Immédiatement, on voit

de l'eau se condenser sur le col du ballon et un gaz fumant, acide, se dégager, gaz qui précipite le nitrate d'argent et n'est autre que du gaz chlorhydrique que la dose d'eau formée est impuissante à dissoudre complètement; on peut, d'ailleurs, conduire ce gaz sur une cuve à mercure, le recueillir et constater sa nature. On pourrait objecter que le chlorhydrate d'ammoniaque s'est dissocié, et qu'en réalité cette réaction reviendrait à celle de l'ammoniaque sur l'aldéhyde benzoïque à haute température, condition où il se ferait de l'amarine; pour répondre à cette objection, j'ai constaté que dans un ballon semblable au premier, placé à côté de lui, mais ne contenant que du sel ammoniac, une baguette mouillée d'azotate d'argent approchée très près du sel ne donne lieu à la formation d'aucune trace de chlorure d'argent. Il est donc légitime d'attribuer entièrement à l'aldéhyde l'action décomposante.

Il est extrêmement facile d'extraire le chlorhydrate d'amarine formé : on essore à la trompe les produits ayant réagi, et on lave au chloroforme le sel resté sur le tampon, afin d'enlever l'excès d'aldéhyde. Le sel blanc obtenu est alors dissous dans beaucoup d'eau bouillante; par le refroidissement il se dépose des cristaux de chlorhydrate d'amarine qu'on dissout dans l'alcool nécessaire; la solution alcoolique additionnée d'éther dépose du chlorhydrate d'amarine pur.

Analyse.

		Trouvé.	Calculé pour $C^{21}H^{18}Az^2,HCl$.
Substance.....	0,2525	»	»
AgCl.....	0,1064	»	»
Cl pour 100....	»	10,42	10,61

Dans une autre expérience, je me suis contenté d'épuiser à l'eau bouillante les produits de la réaction; par refroi-

dissement il s'est déposé des cristaux de chlorhydrate d'amarine souillés d'aldéhyde et d'acide benzoïque (ce dernier provient de l'oxydation à l'air de la solution aqueuse d'aldéhyde). Les cristaux lavés à l'éther pour enlever les deux impuretés, puis dissous dans l'alcool et additionnés de chlorure de platine ont donné de jolies aiguilles de chloroplatinate d'amarine parfaitement cristallisées; voici les résultats analytiques :

			Trouvé.	Calculé pour $(C^{21}H^{18}Az^2HCl)^2PtCl^4$.
Substance.	0,2762			
Pt.....	0,0530	Pt pour 100.	19,19	19,38

Le rendement atteint facilement 1^{gr} d'amarine en chauffant pendant huit heures 25^{gr} de chacun des corps réagissants. On s'explique le faible rendement par ce fait que le chlorhydrate d'amarine formé encroûte le chlorhydrate d'ammoniaque et l'empêche de réagir. Je suis convaincu qu'il ne se fait aucune autre base que l'amarine.

C'est là une remarquable vérification des données thermochimiques, conduisant à cette expérience intéressante du déplacement d'un acide fort par un aldéhyde.

TROISIÈME PARTIE.

CHAPITRE I.

BASES QUINOLÉIQUES.

Les bases quinoléiques se préparent, en général, par l'action d'un aldéhyde, d'un acétone, ou de toute autre substance pouvant donner naissance à ces deux fonctions,

sur une amine aromatique primaire; l'équation génératrice peut s'écrire de la façon suivante :

$$\text{Amine aromatique} + n\ \begin{matrix}\text{aldéhyde}\\ \text{ou acétone}\end{matrix} = \text{base quinoléique} + m\,H^2O + (H^2)^{1\text{ ou }0}.$$

L'hydrogène ne se dégage jamais : il réagit, soit sur la base quinoléique pour former un hydrure, soit sur le corps aldéhydique ou acétonique. De plus, tandis que dans les réactions précédemment étudiées l'élimination d'eau se faisait rigoureusement entre la fonction aldéhydique et la fonction azotée, dans la formation des bases quinoléiques, l'élimination d'eau peut porter non seulement sur l'hydrogène ammoniacal, mais encore sur de l'hydrogène attaché à du carbone.

Je me suis, conformément aux idées développées dans l'introduction, attaché à l'étude de cette réaction au point de vue thermochimique, et je me suis adressé à cet effet aux quinoléines ordinaire et iso, à la quinaldine, qui est l'α-méthylquinoléine, et à leurs tétrahydrures. J'ai également étudié les chlorhydrates de ces bases. J'ai dû, pour la commodité du sujet, faire deux Chapitres, l'un consacré aux bases quinoléiques, l'autre à l'isoquinoléine et à son hydrure.

Quinoléine C^9H^7Az. — J'ai étudié la base extraite du goudron et la base synthétique.

La quinoléine du goudron, rectifiée soigneusement, bouillait à 237° fixe; elle a dégagé par gramme

$$8701^{cal},7;\quad 8684^{cal},6;\quad 8707^{cal},3.$$

La quinoléine synthétique parfaitement pure bouillait à 236°; elle a dégagé par gramme $8707^{cal},7$.

La presque identité de tous ces chiffres montre que la base du goudron avait été suffisamment bien rectifiée. Je prendrai, pour chaleur de combustion, la moyenne des

chiffres, soit $8700^{cal},3$, ce qui donne :

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.....	1122,3
» à pression const...	1123,0

d'où, pour chaleur de formation :

$$C^9 + H^7 + Az = C^9H^7Az \text{ liq.}... \quad - 32^{Cal},8$$

Tétrahydroquinoléine $C^9H^{11}Az$. — Point d'ébullition fixe à 248° sous 755^{mm}; s'est solidifiée quelques jours après. Elle a donné pour chaleur de combustion de 1^{gr}, sous forme liquide :

$9221^{cal},1$, $9234^{cal},7$, $9210^{cal},0$, $9223^{cal},4$; moyenne $9222^{cal},3$,

soit, pour 1 mol. = 133^{gr} à l'état liquide :

	Cal
Chaleur de combustion à volume constant....	1226,56
» à pression constante..	1227,8
Chaleur de formation.....	+ 0,4

Quinaldine ou *α-méthylquinoléine* $C^6H^4\begin{cases}CH=CH\\ Az=C-CH^3\end{cases}$. — Formée par l'action du paraldéhyde sur l'aniline en milieu chlorhydrique. Dépouillée le plus possible des portions supérieures, c'est-à-dire des hydrures qui prennent naissance en même temps dans la réaction formatrice, la quinaldine employée bouillait à 246°-248°; son analyse et celle de son chlorhydrate ont fourni des chiffres très bons à l'analyse; le chlorhydrate, entre autres, ne se colorait pas en vert par l'action de l'azotate d'argent en présence d'acide azotique (on sait que les oxydants colorent les hydroquinoléines en vert). Elle a donné par gramme :

$8990^{cal},4$, $8991^{cal},0$ et $9003^{cal},3$; en moyenne $8994^{cal},9$,

soit, pour 1 mol. = 143^{gr}, à l'état liquide :

	Cal
Chaleur de combustion à volume constant....	1286,27
» à pression constante...	1287,25
Chaleur de formation.....	−33,75

Tetrahydroquinaldine $C^6H^4\begin{cases}CH^2-CH^2\\ |\\ AzH-CH.CH^3\end{cases}$. — Bouillant à 253°; l'analyse a donné :

	Trouvé pour 100.	Calculé pour 100.
C.....	81,55	81,63
H.....	8,82	8,84

Sa combustion a dégagé par gramme :

9403^{cal},1 et 9380^{cal},0, en moyenne 9391^{cal},6;

d'où l'on déduit, pour 1 molécule $C^{10}H^{13}Az$ liq. = 147^{gr} :

	Cal
Chaleur de combustion à volume constant....	1380,56
» à pression constante...	1382,1
Chaleur de formation.....	+ 9,4

Chlorhydrates. — La quinoléine absorbe l'eau dans la proportion de 1,5 H^2O pour C^9H^7Az; elle se dissout dans l'eau dans la proportion de 6 pour 1000 environ; j'ai mesuré non seulement la chaleur de saturation de la quinoléine liquide par HCl, mais aussi celle de son hydrate et de sa solution aqueuse. Le Tableau suivant résume ces expériences, ainsi que celles relatives aux trois autres bases; chacun des chiffres est la moyenne, concordant à 0^{Cal},1 près, de deux ou trois déterminations faites à 10°. J'y ai joint, à titre de comparaison, les données relatives à l'aniline.

Noms des bases.	Chaleurs de formation des sels. Base liquide. HCl dissous. Sel dissous. 1 HCl = 4lit.	2 HCl = 6lit.	HCl gazeux. Sel solide.	Tout dissous.	Chaleur de dissolution des chlorhydrates (1 mol. = 4lit).
	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal
Quinoléine anhydre	6,46	6,58	26,80	5,46	— 2,95
Quinoléine hydratée 1,5 H^2O	5,23	»	»	»	»
Hydroquinoléine	7,15	7,25	28,05	»	— 3,50
Quinaldine	8,80	8,85	28,10	»	— 1,90
Hydroquinaldine	8,45	8,50	27,85	»	— 2,0
Aniline (à 10°)	7,44	8,34	27,57	7,44	— 2,73

Si l'on compare les données relatives aux divers sels, on constate le plus grand parallélisme avec le chlorhydrate d'aniline. Si les chaleurs de saturation des bases liquides par HCl dissous diffèrent quelque peu, la troisième colonne, au contraire, contient des chiffres presque égaux. L'addition d'un deuxième HCl ne produit avec les bases quinoléiques qu'un effet insignifiant dont la valeur absolue n'est pas déterminable rigoureusement; les anilines donnent le plus souvent un dégagement de chaleur supplémentaire considérable.

En ce qui concerne la quinoléine qui, seule, a été étudiée dans ses rapports avec l'eau, on tire des nombres précédents :

C^9H^7Az liq. + eau = C^9H^7Az diss..... -1^{Cal}
C^9H^7Az liq. + 1,5 H^2O liq. = C^9H^7Az. 1,5 H^2O liq... $-1^{Cal},23$
C^9H^7Az. 1,5 H^2O liq. + eau = C^9H^7Az diss ..... $-0^{Cal},23$

La valeur absolue de ce dernier chiffre ne saurait être garantie, mais son signe me paraît certain; quant à l'hydrate, sa faible chaleur de formation répond bien à son instabilité : la chaleur de la main suffit à le troubler.

Examinons maintenant quelques réactions calculables relatives aux synthèses des bases quinoléiques.

En formulant la synthèse de la quinoléine par la méthode de Skraup, on a :

$$\underbrace{C^6H^7Az\ liq.}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{C^3H^8O^3\ liq.}_{\text{Glycérine.}} = \underbrace{C^9H^7Az\ liq.}_{\text{Quinoléine.}} + 3H^2O\ liq. + H^2..... \quad +23^{Cal},7$$

On peut négliger l'action de l'acide sulfurique en tant qu'acide, car la chaleur de formation du sel quinoléique serait voisine de celle du sel d'aniline.

La synthèse au moyen de l'*o.*-toluidine et du glyoxal

donne :

$$\underbrace{C^6H^4\begin{cases}CH^3\ (1)\\ AzH^2\ \text{liq.}\ (2)\end{cases}}_{o.\text{-toluidine.}} + \underbrace{\begin{matrix}OCH\\ |\\ OCH\end{matrix}\ \text{diss.}}_{\text{Glyoxal.}}$$

$$= \underbrace{C^6H^4\begin{cases}CH=CH\\ |\\ Az=CH\ \text{liq.}\end{cases}}_{\text{Quinoléine.}} + 2H^2O\ \text{liq}\ldots\ldots\ldots\ldots\ +15^{Cal},7$$

Enfin, la synthèse de la quinaldine donne :

$$\underbrace{C^6H^7Az\ \text{liq.}}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{\tfrac{2}{3}(C^2H^4O)^3\ \text{liq.}}_{\text{Paraldéhyde.}} = \underbrace{C^{10}H^9Az\ \text{liq.}}_{\text{Quinaldine.}} + 2H^2O\ \text{liq.} + H^2..\ \ +4^{Cal},4;$$

mais, si l'on tient compte de ce fait réel que l'hydrogène ne se dégage pas, mais se fixe sur la quinaldine, on aura :

$$2C^6H^7Az\ \text{liq.} + \tfrac{1}{3}(C^2H^4O)^3\ \text{liq.}$$
$$= \underbrace{C^{10}H^9Az\ \text{liq.}}_{\text{Quinaldine.}} + \underbrace{C^{10}H^{13}Az\ \text{liq.}}_{\text{Hydroquinaldine.}} + 4H^2O\ \text{liq}..\ \ +2\times 25^{Cal},9$$

et ainsi de suite; on pourrait multiplier les exemples. Ce qu'il importe de retenir, c'est qu'il se produit, dans tous les cas, un dégagement de chaleur considérable, comparable, pour chaque molécule d'amine entrée en jeu, à celui qui se produit dans la formation des glyoxalidines et à propos duquel on pourrait reproduire les arguments que j'ai développés sur l'impossibilité d'hydrater ces bases, impossibilité qui apparaîtra encore ici plus absolue si l'on observe que la présence d'acides ne modifie pas d'une manière sensible la chaleur dégagée, puisque la chaleur de saturation de l'aniline génératrice est fort voisine de celle des bases quinoléiques; cette valeur est bien plus rapprochée que celle de l'ammoniaque et des glyoxalidines et se trouve même surpassée avec les quinaldines. D'autre part, si l'on considère que c'est l'eau for-

mée qui emporte toute la chaleur dégagée, on s'expliquera la petitesse des chaleurs de formation des bases quinoléiques, leur polymérisation possible, leur aptitude à donner des produits d'addition, et, en quelque sorte, leur rôle de radical.

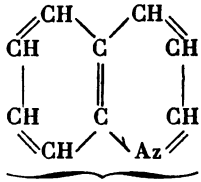
En particulier, la fixation de l'hydrogène est passablement exothermique; on a

$$C^9H^7Az \text{ liq.} + 2H^2 \text{ gaz.} = C^9H^{11}Az \text{ liq.} \ldots\ldots + 2 \times 16^{Cal},6$$
$$C^{10}H^9Az \text{ liq.} + 2H^2 \text{ gaz.} = C^{10}H^{13}Az \text{ liq.} \ldots\ldots + 2 \times 21^{Cal},5$$

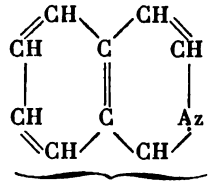
CHAPITRE II.

ISOQUINOLÉINE ET TÉTRAHYDROISOQUINOLÉINE.

L'union du noyau benzénique et du noyau pyridique, pour former la base C^9H^7Az, peut s'effectuer de deux manières et engendrer deux isomères : la quinoléine et l'isoquinoléine :



Quinoléine.



Isoquinoléine.

Il était intéressant de s'assurer si les analogies ou les différences chimiques constatées entre les deux corps et leurs hydrures pourraient être perçues par les méthodes calorimétriques.

Je suis parti d'un échantillon d'isoquinoléine parfaitement pure, magnifiquement cristallisée, fusible à 23°, bouillant à 243° sans variation. Après en avoir prélevé la dose nécessaire à la combustion calorimétrique, j'ai effectué les opérations suivantes : dissolution à 22° dans HCl (1 molécule $= 4^{lit}$), l'isoquinoléine étant prise sous les

formes solide, surfondue et hydratée ($2H^2O$); les diverses solutions évaporées ont fourni le chlorhydrate solide, dont on a pris la chaleur de dissolution, toujours vers 22°; ces solutions ont servi à étudier l'action d'un deuxième HCl et le déplacement de la base par la potasse. L'hydrogénation a été faite par Na et C^2H^6O; l'hydrure a été séparé sous forme de combinaison sulfocarbonique $CS^2(C^9H^{11}Az)^2$, laquelle, décomposée par HCl, a donné du premier jet le chlorhydrate $C^9H^{11}Az.HCl$, fusible à 197°. Il était alors facile d'ordonner méthodiquement l'ordre des réactions nécessaires à l'étude du tétrahydrure.

Beilstein (*Handbuch der Chemie*) indique que l'isoquinoléine attire l'acide carbonique de l'air; il est vrai que l'isoquinoléine solide, abandonnée à l'air, se liquéfie bientôt complètement, mais c'est parce qu'elle est hygroscopique, comme la quinoléine; saturée d'eau, elle en prend 2 molécules à 10°, mais la moindre élévation de température trouble cet hydrate liquide, fait en relation immédiate avec sa faible chaleur de formation; elle se dissout dans l'eau à raison de $5^{gr},5$ par litre; cette solution vire nettement au méthylorange; cette observation s'étend aux quinoléines et à leurs hydrures. Au contraire, la tétrahydroisoquinoléine est une base forte attirant réellement l'acide carbonique de l'air, et faisant virer le tournesol rouge, *a fortiori,* le méthylorange.

Isoquinoléine C^9H^7Az. — Chaleur de combustion par gramme à l'état solide :

$$8701^{cal},2 \text{ et } 8710^{cal},0; \text{ moyenne } 8705^{cal},6.$$

Chaleur de combustion moléculaire	à volume const...	1123^{Cal}
»	à pression const..	$1123^{Cal},7$

d'où, pour chaleur de formation :

$$C^9 + H^7 + Az = C^9H^7Az \text{ sol}..... \quad -33^{Cal},5$$

Hydroisoquinoléine $C^9H^{11}Az$. — Sa combustion a dégagé par gramme

$9129^{cal},4$ et $9122^{cal},5$; moyenne $9125^{cal},95$;

soit, pour $C^9H^{11}Az$ liq. $= 133^{gr}$:

Chaleur de combustion à volume constant.....	$1213^{cal},75$
» » à pression constante...	$1215^{cal},0$

et, pour chaleur de formation :

$$C^9 + H^{11} + Az = C^9H^{11}Az \text{ liq}..... + 13^{Cal},2.$$

Sels. — Je n'ai étudié que les chlorhydrates; je joins, à titre de comparaison, les données correspondantes relatives à la benzylamine, à son isomère la méthylaniline et enfin à l'hydroquinoléine :

Nom et état de la base.	Chaleur de formation. Bases. HCl dissous. HCl = 4^{lit}.	Sel dissous. 2HCl = 6^{lit}.	HCl gazeux. Sel solide.	Tout dissous.	Chaleur de dissolution du chlorhydrate (1 mol. = 4^{lit}).
	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal
Isoquinoléine liquide	6,35	6,40	27,00	»	— 3,25
Isoquinoléine solide	5,01	»	25,66	»	»
Isoquinoléine hydratée	5,41	»	»	»	»
Hydroisoquinoléine liq	12,93	»	34,29	9,92	— 3,96
Benzylamine liq	15,46	»	36,69	12,90	— 3,83
Méthylaniline liq	6,90	8,20	24,30 + D	»	— D
Hydroquinoléine liq	7,15	7,25	28,05	»	— 3,50

De ces données on tire d'abord, pour chaleur de fusion approchée de l'isoquinoléine, abstraction faite de la différence inconnue due aux chaleurs spécifiques à l'état liquide et à l'état solide : $-F = 1^{Cal},34$ et pour chaleur d'hydratation $0^{Cal},94$; pour chaleur de dissolution de l'hydroisoquinoléine $+ 3^{Cal}$, valeur que j'ai retrouvée par une détermination directe.

Le déplacement de l'isoquinoléine dans son chlorhydrate par la potasse a donné, à 20°, 8^{Cal}; si l'isoquinoléine était déplacée à l'état anhydre, on aurait $13,6 - 6,35 = 7^{Cal},25$; cette opération montre que la base est bien déplacée sous forme d'hydrate; la valeur calculée serait

$$+13,6 - 5,41 = 8^{Cal},2;$$

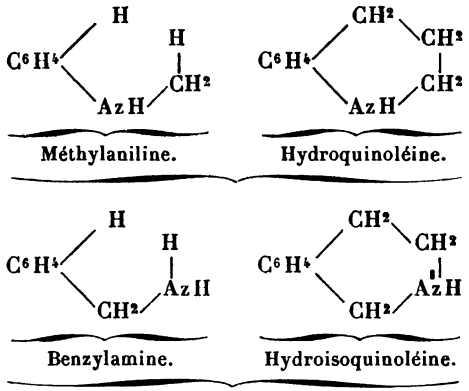
le faible écart avec l'expérience vient probablement de ce fait que l'hydrate se dissout partiellement en absorbant de la chaleur (comme pour la quinoléine).

Nous pouvons encore tirer d'autres conséquences; pour la chaleur de formation de l'isoquinoléine liquide, on a $-33,5 - 1,34 = -34^{Cal},84$, nombre fort voisin de celui obtenu pour la quinoléine ($-32^{Cal},8$); le parallélisme existe également dans les sels; par contre, l'hydrogénation dégage sensiblement plus de chaleur :

(iso) C^9H^7Az liq. $+ 2H^2$ gaz. $= C^9H^{11}Az$ liq.. $2 \times 23^{Cal},5$,

au lieu de $2 \times 16^{Cal},6$; mais c'est surtout dans les sels que se manifeste une profonde divergence entre les hydrures des deux bases. Tandis que l'hydroquinoléine se rapproche tout à fait des anilines, l'hydroisoquinoléine montre d'étroites affinités avec les bases fortes comme la benzylamine. Ce sont des résultats très importants que l'on peut faire apparaître en comparant les formules de l'hydroquinoléine et de la méthylamine, d'une part, et celles de l'hy-

droquinoléine et de la benzylamine, d'autre part :



La différence entre les deux termes de chaque groupe réside dans la substitution de $-CH^2-CH^2$ à $-H, H-$; les premiers sont des anilines substituées et en possèdent la basicité faible; les seconds sont des benzylamines, bases fortes.

De plus, de même que la chaleur de formation de la benzylamine (+ 2,0) dépasse celle de la méthylaniline (— 3,4), de même celle de l'hydroisoquinoléine (+ 13,2) surpasse celle de l'hydroquinoléine (+0,4).

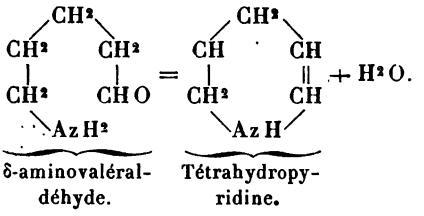
Ces résultats montrent jusqu'à quel point il est possible d'utiliser les données thermochimiques pour l'étude des fonctions des corps.

CHAPITRE III.

BASES PYRIDIQUES.

Les liens qui rattachent les bases pyridiques aux dérivés ammoniacaux des aldéhydes sont extrêmement nombreux, mais je me suis ici borné à étudier les dérivés de la pyridine elle-même; ces premiers termes offrent peu de synthèses directes que l'on puisse considérer comme ré-

sultant du conflit unique d'une fonction aldéhyde et d'une fonction azotée, mais il en existe une, d'ailleurs extrêmement importante, car elle constitue en même temps le lien qui unit la série grasse à la série pyridique : c'est la synthèse de la tétrahydropyridine ou pipéridéine par le δ-aminovaléraldéhyde



δ-aminovaléraldéhyde. Tétrahydropyridine.

Malheureusement, la pipéridéine n'existe stable que sous une forme polymérisée $(C^5H^9Az)^2$; néanmoins, j'ai cru devoir aborder la question pour jeter un premier aperçu sur les relations thermochimiques qui existent dans cette série. A cet effet, j'ai étudié les corps suivants : pyridine, pipéridine, chloropipéridine, pipéridéine, δ-aminovaléraldéhyde.

Pyridine C^5H^5Az. — Cette base avait déjà été étudiée par M. Thomsen qui l'avait brûlée sous forme gazeuse. Je me suis permis de refaire cette étude en la brûlant sous forme liquide, puis déterminant ensuite sa chaleur de volatilisation et sa chaleur spécifique.

J'ai trouvé :

	cal
Chaleur spécifique moyenne entre 16° et 96°-98°.....	0,4235
» moléculaire.....	33,5
Chaleur de volatilisation par gramme.....	$108^{cal},5$
» moléculaire.....	$8^{Cal},57$
Chaleur de combustion à l'état liquide à vol. constant.	$664^{Cal},68$
» » press. const.	665,1
Chaleur de formation à l'état liquide.....	—21,1

et par suite, pour chaleur de formation à l'état gazeux

$$C^5 + H^5 + Az = C^5H^5Az \text{ gaz}.... \quad -29^{Cal},7$$

On déduit de là, pour chaleur de combustion à l'état gazeux à pression constante, $673^{Cal},7$; Thomsen avait indiqué $675^{Cal},1$.

Pipéridine $C^5H^{11}Az$. — Elle avait été également brûlée par M. Thomsen à l'état gazeux. J'ai obtenu les résultats suivants :

Chaleur spécifique entre 17° et 94°-97°	$0^{cal},519$
» moléculaire	$44^{cal},11$
Chaleur de volatilisation à 106° par gramme	$92^{cal},8$
» moléculaire	$7^{Cal},9$
Chaleur de combustion moléculaire à l'état liquide à volume constant	$825^{Cal},21$
Chaleur de combustion moléculaire à l'état liquide à pression constante	$826^{Cal},5$
Chaleur de formation à l'état liquide	$+24^{Cal},5$

et, par suite, pour chaleur de formation à l'état gazeux

$$C^5H^{11} + Az = C^5H^{11}Az\ gaz \ldots\ldots + 16^{Cal},6$$

et pour chaleur de combustion sous ce même état, $834^{Cal},4$; M. Thomsen a indiqué $833^{Cal},8$.

Chloropipéridine $C^5H^{10}AzCl$. — Ce corps est le point de départ de la préparation de la tétrahydropipéridine C^5H^9Az; Lellmann et Geller (1) ont conseillé comme très avantageux de le préparer en ajoutant à une solution bouillante de chlorure de chaux la pipéridine étendue de 1 volume d'eau. C'est là un fort mauvais procédé, car la chaleur altère rapidement le chlorure et le rend impropre à la chloruration; j'ai observé que si l'on mêlait simplement à froid le chlorure de chaux avec la pipéridine on déplaçait la chaux sous forme d'un hydrate qui englobe les gouttelettes de chloropipéridine formée; et, en effet, l'addition d'une quantité d'acide acétique correspondant à la

(1) *Berichte*, t. XXI, p. 1922.

pipéridine met aussitôt en liberté la chloropipéridine qui s'est formée en quantité théorique :

$$C^5H^{10}.AzH + ClOCa^{\frac{1}{2}} = C^5H^{10}AzCl + Ca^{\frac{1}{2}}OH.$$

Cela est si vrai qu'il suffit d'employer les hypochlorites de soude ou de potasse concentrés du commerce pour obtenir instantanément la chloropipéridine en dose théorique; la majeure partie vient surnager sous forme d'une huile à odeur suffocante ; le reste s'extrait facilement avec un peu d'éther. Ceci montre que dans cette réaction la soude ou la potasse sont déplacées

$$C^5H^{10}AzH + ClOK = C^5H^{10}AzCl + KOH.$$

Le corps formé est d'ailleurs identique à celui décrit par Lellmann :

Point d'ébullition observé.....		58° sous 39^{mm}
»	.....	55° sous 30^{mm}
»	(d'après Lellmann).	52° sous 25^{mm}

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^{10}AzCl$.
Cl pour 100.....	29,70	29,79

J'ai déterminé la densité de la chloropipéridine, et trouvé :

$$D_4^{0^\circ} = 1,0667, \qquad D_4^{17} = 1,0517.$$

Conservé pendant plusieurs mois, il se transforme en chlorhydrate de pipéridine, d'une part, pendant que, d'autre part, il se forme un chlorhydrate d'une base noire peu soluble dans l'eau, quoique déliquescente, et contenant beaucoup moins d'hydrogène que la substance primitive, ce qui doit être, puisque le chlorhydrate de pipéridine $C^5H^{11}Az.HCl$ contient H^2 de plus que la chloropipéridine.

Sa combustion a dégagé par gramme :

$6606^{cal},2$, $6623^{cal},3$, $6593^{cal},8$; en moyenne : $6607^{cal},8$;

d'où l'on déduit, pour la combustion, d'après l'équation suivante :

$$C^5H^{10}AzCl\ liq. + 7,25\ O^2 = 5\,CO^2 + HCl\ diss. + Az + 4,5\ H^2O\ liq.$$

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.....	789,6
» » à press. const.....	790,6

et pour chaleur de formation :

$$C^5 + H^{10} + Az + Cl = C^5H^{10}AzCl\ liq. \ldots\ldots\ldots + 30,8$$

soit, $28^{Cal},3$ pour chaleur de substitution de Cl à H dans AzH, d'après l'équation

$$C^5H^{10}AzH\ liq. + Cl^2\ gaz. = C^5H^{10}AzCl\ liq. + HCl\ gaz.$$

C'est la valeur moyenne de la chaleur de substitution du chlore à l'hydrogène dans la plupart des corps. Quant à l'équation réelle de formation :

$$C^5H^{10}AzH\ diss. + ClOH\ diss. = C^5H^{10}AzCl\ liq. + H^2O\ liq.,$$

elle dégage $37^{Cal},2$, valeur très grande qui explique parfaitement le déplacement de l'alcali, lequel ne dégage que $9^{Cal},6$ pour se combiner à ClOH dissous.

Pipéridéine C^5H^9Az, mieux *dipipéridéine* $(C^5H^9Az)^2$. — Ce corps s'obtient facilement par l'action de la potasse alcoolique sur le corps précédent :

$$C^5H^{10}AzCl + KOH = C^5H^9Az + KCl + H^2O.$$

On chasse l'alcool, on reprend le résidu par l'éther et l'on distille dans le vide à feu nu; on obtient ainsi du premier coup une base distillant à 220°-222°, sous 36^{mm} de Hg, à 218°, sous 32^{mm}. Le liquide distillé ne tarde pas à se solidifier en cristaux magnifiques qu'on lave à l'alcool.

Ils sont purs et fondent à 61°. Leur analyse m'a donné :

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	71,95	72,28
H »	11,00	10,89

Il résulte des recherches de Lellmann et Schwaderer (1) que ce corps est un polymère de formule $(C^5H^9Az)^2$.

La combustion calorimétrique a dégagé par gramme :

9236^{cal}, $9237^{cal},7$ et $9226^{cal},5$; moyenne : $9233^{cal},4$;

d'où, pour 1 molécule simple $= 83^{gr}$:

	A vol. const.	A press. const.
Chaleur de combustion.....	$766^{Cal},37$	$767^{Cal},4$

et, pour chaleur de formation d'une molécule double $= 166^{gr}$:

$$2(C^5 + H^9 + Az) = (C^5H^9Az)^2 \text{ sol}..... \quad + 2 \times 14^{Cal},6$$

δ-*Aminovaléraldéhyde* $C^5H^{11}AzO$. — J'ai préparé ce corps d'après les indications précises de Wolfenstein (2). Je l'ai obtenu en cristaux fondant à 39° et donnant l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	59,50	59,45
H »	11,10	10,89

Sa combustion dans la bombe a dégagé par gramme :

$7958^{cal},6$, $7992^{cal},8$; en moyenne : $7975^{cal},7$;

soit pour $C^5H^{11}AzO = 101^{gr}$:

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const..	805,55
» » à pr. const...	806,55
Chaleur de formation à l'état solide.	+ 44,45

(1) *Berichte*, t. XXII, p. 1318.
(2) *Berichte*, t. XXV, p. 2777; 1892.

Tels sont les résultats dans cette série. Le plus important est le suivant :

$$\underbrace{2\,C^5H^{11}AzO\ sol.}_{\delta\text{.-Aminovalérald.}} = \underbrace{(C^5H^9Az)^2\ sol.}_{\text{Dipipéridéine.}} + 2\,H^2O\ sol... \quad + 2 \times 40^{Cal},5$$

Cette valeur est extrêmement grande et nous explique pourquoi ces corps pyridiques sont si stables; il est vrai qu'il s'agit ici d'un cas exceptionnel; il faudrait retrancher de $40^{Cal},5$ la valeur inconnue de la chaleur de transformation de $2\,C^5H^9Az$ en $(C^5H^9Az)^2$; mais, même en supposant cette valeur égale, par exemple, à celle de la polymérisation de l'amylène en diamylène, soit $11^{Cal},8$, il resterait encore un chiffre très fort, analogue à ceux que nous avons trouvés dans la série quinoléique et susceptible des mêmes déductions. L'hydrogénation de la pyridine et l'oxydation de la pipéridine sont des réactions exothermiques :

$$\underbrace{C^5H^5Az\ liq.}_{\text{Pyridine.}} + 3\,H^2\ gaz. = \underbrace{C^5H^{11}Az\ liq.}_{\text{Pipéridine.}}..... \quad + 3 \times 15^{Cal},2$$

$$C^5H^5Az\ liq. + 2\,H^2\ gaz. = \underbrace{\tfrac{1}{2}\,(C^5H^9Az)^2\ sol.}_{\text{Pipéridéine.}}.. \quad + 2 \times 17,8$$

$$\underbrace{C^5H^{11}Az\ diss.}_{\text{Pipéridine.}} + \underbrace{H^2O^2\ liq.}_{\text{Eau oxygénée.}}$$

$$= \underbrace{C^5H^{11}AzO\ diss.}_{\text{Aminovalérald.}} + H^2O\ liq..... \quad + 35,2 + D$$

Comme pour la quinoléine, la chaleur de formation de la pyridine est faible et négative.

CONCLUSIONS.

Les diverses fonctions que l'on peut dériver de l'équation générale de réaction des aldéhydes sur l'ammoniaque et les amines ont donc été ainsi examinées successive-

ment; après chaque corps, j'ai indiqué les conséquences déduites de son étude thermique. C'est ici la place de jeter un coup d'œil sur l'ensemble.

I. L'étude thermochimique donne pour chaleur d'union des aldéhydes liquides avec l'ammoniaque dissoute un chiffre inférieur à $13^{Cal},7$ pour les aldéhydes benzoïque, anisique, pyromucique, ainsi que pour l'aldéhyde ordinaire. D'où il résulte qu'un acide dissous tel que HCl qui dégage $13^{Cal},7$ en s'unissant à l'ammoniaque dissoute pourra décomposer ces diverses combinaisons : cela a lieu sans exception; en outre, la valeur trouvée pour les hydramides est généralement supérieure à celle qui correspond à l'action de l'acide carbonique, de sorte que ces corps ne se décomposent que fort peu à l'air; toutefois, il paraît y avoir un commencement de décomposition attestée par l'odeur du produit.

II. Si l'on écrit la même équation pour les bases isomères des hydramides on obtient un chiffre supérieur ou égal à 17^{Cal}, lequel exclut toute possibilité de décomposition de ces bases ou glyoxalidines par les acides dissous. L'étude thermochimique de leurs sels montre que cette propriété doit subsister en présence des acides très concentrés. L'étude thermochimique de l'hydrocinnamide que l'on avait jusque-là placé dans le groupe des hydramides m'a permis de le ranger dans la classe des glyoxalidines; j'ai vérifié par plusieurs expériences qu'il en possède les propriétés. De plus, une conséquence curieuse, directe, des données thermiques m'a permis d'établir expérimentalement que l'aldéhyde benzoïque déplace à chaud l'acide chlorhydrique de son sel ammoniacal, résultat peu attendu, mais conforme aux lois thermochimiques.

III. Pour les bases quinoléiques et pyridiques on trouve que l'élimination de l'eau dégage 15^{Cal}, 30^{Cal}, 40^{Cal}, et comme la nouvelle substance possède en général une basicité voisine de celle de l'amine génératrice, ces dégagements de chaleur subsistent à peine modifiés, que la réaction ait

lieu en milieu neutre ou acide et que les sels soient solides ou dissous. Il en résulte que par aucun moyen on ne saurait détruire ces corps par voie d'hydratation, du moins, pour retourner à leurs générateurs. Là est la clef de leur stabilité. En outre, leur faible chaleur de formation à partir des éléments en fait des substances éminemment propres à jouer le rôle de corps incomplets, susceptibles d'addition, de polymérisation, etc. J'ai aussi signalé les différences qui existent entre la série hydroquinoléique et la série hydroisoquinoléique.

IV. La formation de l'hexaméthylène-amine dans l'état dissous dégage $16^{Cal},6$ pour chaque molécule d'ammoniaque. Elle tient le milieu entre un hydramide et une glyoxalidine ; en fait, comme ces dernières, elle donne des sels, mais, comme les premiers, elle se décompose par les acides. Mais, tandis que les hydramides sont décomposés sans équilibre, l'hexaméthylène-amine donne lieu à des réactions de partage avec les acides ; car l'aldéhyde formique décompose les sels ammoniacaux.

Ce point a été l'objet d'expériences variées qui ont montré que la base retient alors CH^2O en plus.

J'ai fait les expériences nécessaires pour définir à quelles obligations principales doit obéir la formule de ce corps et en ai proposé provisoirement une nouvelle : action de la chaleur, hydrogénation, dérivés sulfurés, etc.

De l'étude de ses sels d'ammonium, j'ai tiré une nouvelle méthode de préparation des amines primaires.

V. L'étude de l'hexaméthylène-amine a ajouté à son importance en me permettant d'étudier à fond les propriétés fondamentales de l'aldéhyde formique qui étaient auparavant assez obscures.

Ce sont là des faits qui ressortent surtout de l'étude thermique et font apparaître la profonde différence qui existe dans l'élimination de l'eau entre les aldéhydes et les corps azotés et l'élimination de l'eau dans d'autres fonctions organiques : passage des sels ammoniacaux aux

nitriles, formation des éthers et autres où elle se fait le plus souvent avec absorption de chaleur et est susceptible d'être facilement renversée.

J'ai eu à étudier nombre de points purement chimiques. Voici les principaux résultats de cet ordre :

VI. *Corps nouveaux.* — 1° Dérivés de l'hexaméthylène-amine : hydrate, sulfate hydraté, phosphate, iodamylate, iodallylate, chlorobenzylate; combinaisons sous formes de sels doubles, chloromercurates, iodomercurates, combinaisons argentiques; thialdines.

2° Dérivés de l'aldéhyde formique : définition plus exacte du trioxyméthylène et du paraformaldéhyde grâce à une étude méthodique de l'action de la potasse; action de l'eau; rôle méthylant de l'aldéhyde formique; nouveaux sels doubles intéressants fournis par l'action des sels ammoniacaux; action du sulfhydrate d'ammoniaque qui a conduit aux corps $(CH^2)^5Az^2S^2$ et $(CH^2)^9Az^2S^6$.

3° Dérivés de l'aldéhydate d'ammoniaque : éthylidèneimine et son picrate; cette étude conduit à la formule vraie de l'aldéhydate.

4° Dérivés des hydramides et bases isomères : non-existence de l'amarine allotropique; existence d'hydrates d'amarine, d'anisine et d'hydrocinnamide; non-existence du composé $C^{54}H^{54}Az^5$; sels d'hydrocinnamide; combinaison de l'hydrocinnamide avec l'azotate d'argent.

5° Dérivés quinoléiques et pyridiques : ici l'étude a été surtout thermochimique; obtention facile et instantanée de la chloropipéridine par l'emploi d'un hypochlorite alcalin à froid.

VII. Les déterminations thermochimiques que renferme mon travail se rapportent à plusieurs ordres : chaleurs de formation par les éléments; chaleurs de formation d'après les réactions génératrices; chaleurs de formation des sels au moyen des bases et des principaux acides, et enfin chaleurs de formation de quelques hydrates. Je résume ces données sous forme de Tableaux.

I. — Chaleurs de formation par les éléments.

Substance.	Formule.	Chaleur de formation. Gaz.	Liquide.	Solide.	Dissous.	État.	Chaleur de combustion à press. const.
		Cal	Cal	Cal	Cal		Cal
Aldéhyde formique.....	CH^2O	+25,4	»	»	+40,4		»
Trioxyméthylène.....	$(CH^2O)^n$	»	»	$n(40,4)$	»	sol.	$n.122,9$
Paraformaldéhyde.....	$(CH^2O)^xH^2O$	»	»	$x(42,5)$	»	sol.	$x.120,8$
Ald. anisique.....	$C^8H^8O^2$	»	+63,1	»	»	liq.	967,3
Hexaméthylène-amine.....	$C^6H^{12}Az^4$	»	»	−26,7	−21,9	sol.	1006,5
Dérivé dinitrosé »	$C^5H^{10}Az^6O^2$	»	»	−55,8	»	sol.	872,3
Dérivé pernitrosé »	$C^4H^8Az^8O^4$	»	»	−91,76	»	sol.	745,96
Dinitrate »	$C^6H^{12}Az^4.2AzO^3H$	»	»	+92,94	+78,7	sol.	955,86
Éthylidène-imine.....	$(C^2H^5Az)^3$	»	»	$3\times 13,5$	»	sol.	$3\times 347,6$
Aldéhydate d'AzH^3.....	$(C^2H^7AzO)^2$	»	»	$3\times 83,1$	»	sol.	$3\times 347,0$
Hydrobenzamide.....	$C^{21}H^{18}Az^2$	»	»	−66,8	»	sol.	2668,1
Amarine.....	$C^{21}H^{18}Az^2$	»	»	−52,9	»	sol.	2653,2
Lophine.....	$C^{21}H^{16}Az^2$	»	»	−55,3	»	sol.	2587,6
Anishydramide.....	$C^{24}H^{24}Az^2O^3$	»	»	+48,4	»	sol.	3042,8
Anisine.....	$C^{24}H^{24}Az^2O^3$	»	»	+64,6	»	sol.	3026,6

I. — Chaleurs de formation par les éléments (suite).

Substance.	Formule.	Chaleur de formation. Gaz.	Liquide.	Solide.	Dissous.	État.	Chaleur de combution à press. const.
		Cal	Cal	Cal	Cal		Cal
Furfuramide	$C^{18}H^{12}Az^2O^3$	»	»	+ 0,35	»	sol.	1828,15
Furfurine	$C^{18}H^{12}Az^2O^3$	»	»	+17,9	»	sol.	1810,6
Hydrocinnamide	$C^{27}H^{24}Az^2$	»	»	−81,2	»	sol.(hyd.)	3453,5
Quinoléine	C^9H^7Az	»	−32,8	»	−31,8	liq.	1123,0
Hydroquinoléine	$C^9H^{11}Az$	»	+ 0,4	»	»	liq.	1227,8
Quinaldine	$C^{10}H^9Az$	»	−33,75	»	»	liq.	1287,25
Hydroquinaldine	$C^{10}H^{13}Az$	»	+ 9,4	»	»	liq.	1382,1
Isoquinoléine	C^9H^7Az	»	−34,84	−33,5	»	sol.	1123,7
Hydroisoquinoléine	$C^9H^{11}Az$	»	+13,2	»	+16,2	liq.	1215,0
Pyridine	C^5H^5Az	−29,7	−21,1	»	−19,0	liq.	665,1
Pipéridine	$C^5H^{11}Az$	+16,6	+24,5	»	+30,96	liq.	826,5
Chloropipéridine	$C^5H^{10}AzCl$	»	+30,8	»	»	liq.	790,6
Dipipéridéine	$(C^5H^9Az)^2$	»	»	2 × 14,6	»	sol.	2 × 767,4
Aminovaléraldéhyde	$C^5H^{11}AzO$	»	»	+44,45	»	sol.	806,55
Pentaméthylène diamine disulfine	$C^5H^{10}Az^2S^2$	»	»	−14,2	»	sol.	1112,7

II. — Chaleurs de formation d'après les réactions génératrices.

A. *Réactions à partir de* AzH^3 *ou des amines.*

Substances.	Composants.	Composés.	Chaleur dégagée. (Cal)
Hexaméthylène-amine	$6CH^2O$ diss. $+ 4AzH^3$ diss.	$(CH^2)^6Az^4$ diss. $+ 6H^2O$ liq.	$4 \times 16,6$
Aldéhydate d'ammoniaque	C^2H^4O diss. $+ AzH^3$ diss.	C^2H^7AzO sol.	1,4
	C^2H^4O gaz. $+ AzH^3$ gaz.	C^2H^7AzO sol.	19,8
Hydrobenzamide	$3C^6H^5.CHO$ liq. $+ 2AzH^3$ diss.	$C^{21}H^{18}Az^2$ sol. $+ 3H^2O$ liq.	$2 \times 11,0$
Hydranisamide	$3C^8H^8O^2$ liq. $+ 2AzH^3$ diss.	$C^{24}H^{24}Az^2O^3$ sol. $+ 3H^2O$ liq.	$2 \times 12,05$
Furfuramide	$3C^5H^4O^2$ liq. $+ 2AzH^3$ diss.	$C^{15}H^{12}Az^2O^3$ sol. $+ 3H^2O$ liq.	$2 \times 8,1$
Amarine	$3C^7H^6O$ liq. $+ 2AzH^3$ diss.	$C^{21}H^{18}Az^2$ sol. $+ 3H^2O$ liq.	$2 \times 17,95$
Anisine	$3C^8H^8O^2$ liq. $+ 2AzH^3$ diss.	$C^{24}H^{24}Az^2O^3$ sol. $+ 3H^2O$ liq.	$2 \times 20,1$
Furfurine	$3C^5H^4O^2$ liq. $+ 2AzH^3$ diss.	$C^{15}H^{12}Az^2O^3$ sol. $+ 3H^2O$ liq.	$2 \times 16,7$
Hydrocinnamide (cinnamine)	$3C^9H^8O$ liq. $+ 2AzH^3$ diss.	$C^{27}H^{24}Az^2$ sol. $+ 3H^2O$ liq.	$2 \times 24,2$
Lophine	$(C^6H^5.CO)^2$ sol. $+ C^7H^6O$ liq. $+ 2AzH^3$ diss.	$C^{21}H^{16}Az^2$ sol. $+ 3H^2O$ liq.	$2 \times 22,2$
Quinoléine	C^6H^7Az liq. $+ C^3H^8O^3$ liq.	C^9H^7Az liq. $+ 3H^2O$ liq. $+ H^2$	23,7
	$CH^3.C^6H^4AzH^2$ liq. $+ C^2H^2O^2$ diss.	C^9H^7Az liq. $+ 2H^2O$	15,7
Quinaldine + Hydroquinaldine	$2C^6H^7Az$ liq. $+ \frac{4}{3}(C^2H^4O)^3$ liq.	$C^{10}H^9Az$ liq. $+ C^{10}H^{13}Az$ liq. $+ 4H^2O$ liq.	$2 \times 25,9$
Dipipéridéine	$2[CHO-(CH^2)^4-AzH^2]$ sol.	$(C^5H^9Az)^2$ sol. $+ 2H^2O$ sol.	$2 \times 40,5$

II. — Chaleurs de formation d'après les réactions génératrices (suite).

B. *Réactions d'hydrogénation.*

Substances.	Composants.	Composés.	Chaleur dégagée. Cal
Hexaméthylène-amine.....	$C^6H^{12}Az^4$ sol. + $6H^2$ gaz	$2AzH^3$ gaz + $2AzC^3H^9$ gaz	$6 \times 8,9$
Hydroquinoléine.....	C^9H^7Az liq. + $2H^2$	$C^9H^{11}Az$ liq.	$2 \times 16,6$
Hydroquinaldine.....	$C^{10}H^9Az$ liq. + $2H^2$	$C^{10}H^{13}Az$ liq.	$2 \times 21,5$
Hydroisoquinoléine.....	C^9H^7Az liq. + $2H^2$	$C^9H^{11}Az$ liq.	$2 \times 23,5$
Dipipéridéine.....	$2(C^5H^5Az$ liq. + $2H^2)$	$(C^5H^9Az)^2$ sol.	$4 \times 17,8$
Pipéridine.....	C^5H^5Az liq. + $3H^2$	$C^5H^{11}Az$ liq.	$3 \times 15,2$
Lophine.....	$C^{21}H^{14}Az^2$ sol. — H^2 (amarine)	$C^{21}H^{16}Az^2$ sol.	— 2,4

Nota. — Cette dernière réaction n'est que théorique. En réalité, elle se fait autrement.

C. *Transformations isomériques.*

	Cal
Hydrobenzamide = amarine.....	+13,9
Hydranisamide = anisine.....	+16,2
Furfuramide = furfurine.....	+17,55

III.

A. — *Chaleurs de formation des sels.*

Base.	Acide.	Chaleur de formation. Tout solide.	Base solide. Acide gazeux. Sel solide.	Base solide. Acide dissous. Sel dissous.	Tout dissous.	Chaleur de dissolution. des sels.
Hexaméthylène-amine		Cal	Cal	Cal	Cal	Cal
$C^6H^{12}Az^4$.....	HCl	»	28,17	6,93	2,13	— 3,94
	2HCl	»	»	7,12	2,32	»
	AzO^3H	19,09	26,89	6,99	2,19	— 5,50
	$2AzO^3H$	34,63	50,23	7,17	2,37	—14,26
	$\frac{1}{2}SO^4H^2$	16,08	»	8,90	4,10	+ 0,91
	SO^4H^2	26,11	»	8,31	3,51	— 1,60
	$C^2H^4O^2$	»	»	5,61	0,81	»
	$2C^2H^4O^2$	»	»	5,86	1,06	»
Éthylidène-imine hydratée $(C^2H^7AzO)^3$.	3HCl	»	»	$3 \times 1,9$	»	»
Amarine $C^{21}H^{18}Az^2$..	$3oC^2H^4O^2$	»	»	6,1	»	»
Amarine hydratée....	$3oC^2H^4O^2$	»	»	4,3	»	»
Furfurine.....	HCl	»	28,7	6,55	»	— 4,75
Isoquinoléine.....	HCl	»	25,66	5,01	»	— 3,26

Base.	Acide.	Chaleur de formation. Base liquide. Acide gazeux. Sel solide.	Base liquide. Sel dissous. $HCl = 4^{lit.}$	Base liquide. Sel dissous. $2HCl = 6^{lit.}$	Tout dissous.	Chaleur de dissolution du sel.
		Cal	Cal	Cal	Cal	Cal
Quinoléine	HCl	26,80	6,46	6,58	5,46	— 2,95
Quinoléine hydratée	HCl	»	5,23	»	»	»
Quinaldine	HCl	28,10	8,80	8,85	»	— 1,90
Hydroquinoléine	HCl	28,05	7,15	7,25	»	— 3,50
Hydroquinaldine	HCl	27,85	8,45	8,50	»	— 2,0
Isoquinoléine anhydre	HCl	27,0	6,35	6,40	»	— 3,25
Isoquinoléine hyd.	HCl	»	5,41	»	»	»
Hydroisoquinoléine	HCl	34,29	12,93	»	9,92	— 3,96

Base.	Acide.	Chaleur de formation. Tout gazeux.	Base liquide. Acide gazeux. Sel solide.	Base liquide. HCl dissous. Sel dissous.	Tout dissous.	Chaleur de dissolution du sel.
		Cal	Cal	Cal	Cal	
Pyridine	HCl	33,2 + D	24,62 + D	7,22	5,10	— D
Pipéridine	HCl	46,1	38,18	19,78	13,32	— 1,0

B. — *Chaleur de formation de quelques hydrates.*

	Cal	Chaleur de dissolution des hydrates. Cal
$C^6H^{12}Az^4$ sol. $+ 6H^2O$ liq. $= C^6H^{12}Az^4, 6H^2O$ sol.	$+ 9,9$	$- 5,1$
$+ 6H^2O$ sol. $= C^6H^{12}Az^4, 6H^2O$ sol.	$+ 1,2$	»
$C^6H^{12}Az^4.SO^4H^2$ sol. $+ H^2O$ sol. $= C^6H^{12}Az^4.SO^4H^2, H^2O$ sol	$+ 1,66$	$- 4,71$
$(C^2H^5Az)^3$ sol. $+ 3H^2O$ liq. $= (C^2H^5Az, H^2O)^3$ sol	$+ 3 \times 0,6$	»
$+ 3H^2O$ sol. $= (C^2H^5Az, H^2O)^3$ sol	$- 3 \times 0,85$	»
$C^{21}H^{18}Az^2$ (amar.) sol $+ \frac{1}{2}H^2O$ liq. $= C^{21}H^{18}Az^2.\frac{1}{2}H^2O$ sol	$+ 1,8$	»
$+ \frac{1}{2}H^2O$ sol. $= C^{21}H^{18}Az^2.\frac{1}{2}H^2O$ sol	$+ 1,1$	»
C^9H^7Az liq. $+ 1,5H^2O$ liq. $= C^9H^7Az, 1,5H^2O$ liq	$+ 1,23$	$- 0,23$
C^9H^7Az (iso) liq. $+ 2H^2O$ liq. $= C^9H^7Az, 2H^2O$ liq	$+ 0,94$	»
$x CH^2O$ (dissous ou solide trioxym.) $+ H^2O = (CH^2O)^x H^2O$ paraformaldéhyde sol	$+ x \times 2,45$	$- x \times 2,45$

SUR LA CONGÉLATION DES MÉLANGES D'ACIDE ACÉTIQUE ET D'EAU ET SUR LA SOLUBILITÉ RÉCIPROQUE DE CES DEUX CORPS;

PAR M. L.-C. DE COPPET.

Dans l'introduction à un Mémoire intitulé : *Sur l'abaissement maximum de la température de congélation des mélanges* (1), MM. E. Paterno et C. Montemartini décrivent, de la manière suivante, la marche que doit suivre le déplacement du point de congélation des mélanges en toutes proportions d'acide acétique et d'eau, lorsqu'on fait varier progressivement les proportions relatives du mélange. Si, disent les auteurs, on ajoute graduellement de l'eau à de l'acide acétique liquéfiable à 17°, le point de congélation du mélange s'abaisse de plus en plus jusqu'à une limite déterminée. Si, partant de cette limite, on continue d'ajouter progressivement de l'eau au mélange, le point de congélation s'élève de nouveau pour atteindre finalement 0°, point de congélation de l'eau pure. A ce moment, l'acide acétique n'existera plus dans le mélange qu'en proportion infiniment petite. Inversement, si partant de l'eau pure on ajoute graduellement de l'acide acétique, le point de congélation descend d'abord au-dessous de 0°, pour remonter ensuite et atteindre finalement 17°, température de solidification de l'acide acétique, quand le mélange ne contiendra plus qu'une proportion d'eau infiniment petite.

Ce raisonnement est défectueux : il ne tient pas compte du fait connu, que la congélation des mélanges d'acide

(1) *Sul massimo abbasamento nella temperatura di congelamento dei miscugli* (*Atti della reale Accademia dei Lincei*, 1894, t. III, p. 215).

acétique et d'eau produit tantôt de l'acide acétique solide, tantôt de la glace. Il présuppose, en outre, que tout mélange d'acide acétique et d'eau n'a qu'un *seul* point de congélation. Nous allons démontrer que pour certains mélanges il en existe *deux*.

On sait depuis longtemps que le produit solide de la congélation d'un mélange d'acide acétique et d'eau est de la *glace pure* si la proportion d'acide est faible dans le mélange. Ce produit est de l'*acide acétique pur* si le mélange ne contient que relativement peu d'eau. Ces faits ont été rigoureusement établis par Rüdorff (1).

En 1873, M. Grimaux a fait une étude *sur les points de solidification des mélanges d'eau et d'acide acétique* (2). Il a observé que, « par l'addition d'eau à l'acide acétique, le point de congélation descend jusqu'à — 24°; l'addition de nouvelles quantités d'eau fait remonter le point de solidification ».

M. Grimaux ne paraît pas avoir recherché de quelle nature était la substance solide qui se formait dans les mélanges qu'il soumettait à la congélation. Mais il a fait la remarque suivante : « Le maximum d'abaissement de la température de solidification correspond à 37 ou 38 pour 100 d'eau, c'est-à-dire à un acide acétique

$$C^2H^4O^2 + 2H^2O. \text{ »}$$

Cette observation de M. Grimaux est d'autant plus intéressante que l'hypothèse de l'existence de l'hydrate $C^2H^4O^2, 2H^2O$ a été faite à l'occasion d'autres recherches. L'étude des changements de volume qui accompagnent le mélange, en proportions variables, de l'acide acétique avec l'eau a fait reconnaître que le *maximum de la contrac-*

(1) *Annales de Poggendorff*, 1870, t. CXL, p. 415 et 1872, t. CXLV, p. 606.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 1873, t. XIX, p. 393.

tion se produit lorsque le mélange contient de 37,5 à 40 pour 100 d'eau. On en a conclu que la combinaison $C^2H^4O^2, 2H^2O$ préexiste très probablement (en quantité variable) dans les mélanges d'acide acétique et d'eau.

En 1895, M. Max Roloff a publié de nouvelles recherches sur la congélation de l'eau mélangée à l'acide acétique (1). Ces recherches, intéressantes au point de vue de la méthode d'expérimentation dont l'auteur a fait usage, n'ont apporté, dans la question qui nous occupe, aucun renseignement essentiellement nouveau (2).

En ces circonstances, il m'a paru utile de reprendre, au point où l'avait laissée M. Grimaux, l'étude de la congélation des mélanges d'acide acétique et d'eau.

Il est extrêmement difficile de déterminer avec une précision suffisante la température de congélation d'un mélange d'acide acétique et d'eau, lorsque ce mélange renferme de 50 à 70 pour 100 d'acide acétique. Il y a d'abord les difficultés expérimentales provenant de ce que les températures de congélation de ces mélanges sont très basses, et que, dans ces conditions, il est difficile de maintenir assez longtemps la température du mélange réfrigérant.

Mais la principale difficulté que l'on rencontre dans ces expériences provient de la *persistance extraordinaire de l'état de surfusion des mélanges*, surfusion que le

(1) *Zeitschrift für physicalische Chemie*, t. XVIII, p. 582.

(2) A la page 584 de son Mémoire, M. Roloff attribue à Rüdorff des résultats expérimentaux que je n'ai pu trouver dans les écrits de ce dernier, notamment dans le Mémoire cité par M. Roloff (*Berl. Ber.*, t. III, p. 390). Il est à remarquer, en outre, que dans le Mémoire de Rüdorff, cité par M. Roloff, il n'est question que de la congélation de l'*acide acétique;* tandis que, dans le Mémoire de M. Roloff lui-même, il n'est question que de la congélation de l'*eau*. M. Roloff dit des expériences de M. Rüdorff qu'elles ont été faites « d'après l'ancienne méthode de Raoult ». En fait, la méthode en question appartient à Rüdorff lui-même qui l'a publiée en 1861 (*Ann. de Poggendorff*, t. CXIV, p. 63), dix-sept ans avant les premières expériences de M. Raoult sur la congélation.

contact même de cristaux de glace ou d'acide acétique ne fait cesser que très lentement. Ce phénomène, déjà signalé par Rüdorff pour l'acide acétique, et par M. Roloff pour l'eau, s'accentue de plus en plus à mesure que la proportion d'acide acétique, dans le mélange, se rapproche de 60 pour 100 environ.

Dans ces conditions, il aurait été illusoire de recourir, pour les expériences, aux procédés délicats et compliqués de la *cryoscopie moderne*, d'autant plus que je me trouvais dans l'obligation d'examiner de temps en temps le liquide en congélation, pour reconnaître la nature des cristaux qui s'y étaient formés.

J'ai déterminé avec soin, par le procédé que j'ai employé pour les solutions de sucre (1), les points de congélation de quelques mélanges contenant moins de 50 et plus de 70 pour 100 d'acide acétique; mais pour les mélanges contenant de 50 à 70 pour 100 d'acide, j'ai simplifié l'opération. Je me suis servi, pour faire congeler les mélanges, d'une éprouvette à gaz de $0^m,04$ de diamètre, fermée par un bouchon de liège percé de deux ouvertures, l'une centrale, pour la tige du thermomètre, l'autre servant à l'introduction des cristaux destinés à provoquer la cristallisation.

Le thermomètre, muni d'un disque horizontal en liège placé à $0^m,02$ au-dessus du réservoir, servait d'agitateur. Un aide le faisait mouvoir dans le sens vertical. Un anneau en caoutchouc, qui entourait la tige du thermomètre à une hauteur convenablement choisie, appuyait sur le bouchon et portait le thermomètre quand ce dernier était au repos. Pendant l'expérience, la colonne mercurielle du thermomètre était toujours au-dessous du bouchon, même durant l'agitation, exposée par conséquent au même refroidissement que le réservoir. Au moment de la lec-

(1) *Ann. de Chimie et de Physique*, 1894, 7e série, t. III, p. 271.

ture, l'aide soulevait le thermomètre à la hauteur nécessaire pour que la colonne mercurielle émergeât du bouchon. La lecture se faisait avec une lunette.

Le thermomètre employé est gradué en dixièmes. L'échelle s'étend de — 40° à + 20°. Le trait — 30° est à $0^m,11$ du réservoir. L'échelle est *rectifiée* par le constructeur (Baudin). Je n'ai pu contrôler l'exactitude de l'échelle dans sa partie inférieure. J'ai constaté qu'entre zéro et + 6° les erreurs sont extrêmement faibles.

L'éprouvette, dont la capacité était de 200^{cc}, était remplie aux deux tiers du mélange soumis à l'expérience. Elle était plongée directement dans le mélange réfrigérant de glace et de chlorure de calcium, mélange placé sous un couvercle avec ouverture centrale livrant passage à l'éprouvette. On pouvait ainsi soulever l'éprouvette quand il était nécessaire de se rendre compte de ce qui se passait à l'intérieur.

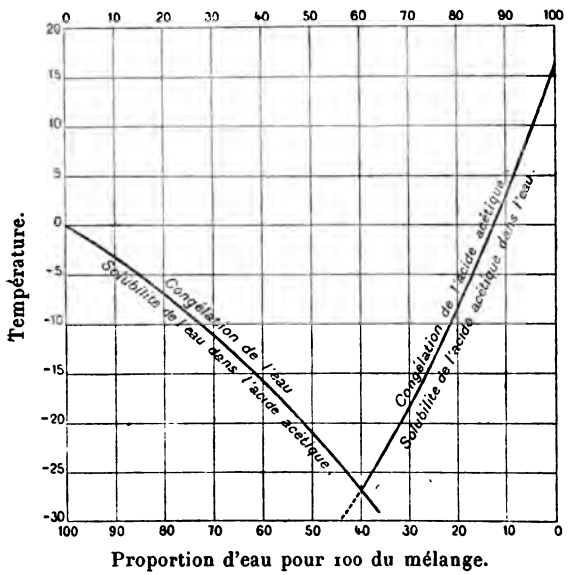
L'acide acétique employé a été obtenu par moi à l'état anhydre au moyen de cristallisations successives opérées à l'abri de l'humidité de l'air. Le point de solidification, très soigneusement déterminé avec un thermomètre Baudin gradué en cinquantièmes, était 16°,675. Il ne m'a pas été possible d'obtenir un acide dont la température de solidification fût supérieure au nombre précédent. Pour moi donc, le point de solidification de l'acide acétique pur est très exactement 16°,675.

Mes expériences sont résumées dans le Tableau et le graphique (*fig.* 1) qui suivent. Les deux points de congélation marqués d'un astérisque sont empruntés aux expériences de Rüdorff. J'en ai fait usage pour la construction de la courbe.

Solidification des mélanges d'acide acétique et d'eau.

Proportions pondérales du mélange.		Température de solidification	
Acide acétique.	Eau.	de l'acide acétique.	de l'eau.
		°	
100,00	0	16,675	
89,67	10,33	2,95	
83,62	16,38	— 3,94	
75,44	24,56	— 12,80	
70,03	29,97	— 18,10	
63,43	36,57	— 23,87	
63,29	36,71		— 28,87
62,48	37,52	— 24,90	
60	40	— 26,75	— 26,75
55,86	44,14		— 24,32
47,03	52,97		— 19,30
38,27	61,73		— 14,7*
25,40	74,60		— 8,98
9,91	90,09		— 3,20*
0	100		0

Fig. 1.



Dans les mélanges d'acide acétique et d'eau, contenant de 56 à 64 pour 100 d'acide, j'ai vu se former, par la congélation, trois types de cristaux faciles à distinguer les uns des autres :

1° Des cristaux de *glace*, plus légers que le liquide dans lequel ils prennent naissance. Ces cristaux s'accumulent à la surface du liquide dès qu'on cesse d'agiter ce dernier.

2° Des cristaux d'*acide acétique* plus lourds que le liquide dans lequel ils prennent naissance. Ces cristaux sont transparents ou translucides. Ils s'accumulent au fond du vase aussitôt que l'agitation cesse.

3° Des cristaux *blancs, opaques,* qui, lorsqu'ils prennent spontanément naissance au sein du liquide refroidi, ont l'aspect de minuscules boules de neige. Ces cristaux blancs ont sensiblement la même densité que le liquide dans lequel ils se forment. Ils y restent généralement suspendus, sans tendance ni à monter ni à descendre. Ils grossissent rapidement si la température est suffisamment basse, et l'on s'aperçoit alors qu'ils sont formés par l'agglomération d'une multitude de petites aiguilles transparentes.

J'ai reconnu que ces cristaux blancs sont un *cryohydrate*, c'est-à-dire un *mélange* de cristaux d'acide acétique et de glace juxtaposés les uns aux autres. Ils ne se forment spontanément que lorsque la température est inférieure à $-26°,75$, *point cryohydratique* des mélanges d'acide acétique et d'eau. Ils fondent donc quand la température s'élève au-dessus de $-26°,75$, et alors on peut voir se détacher de la masse en fusion de très petites aiguilles dont les unes tendent à monter et les autres à descendre.

Dans aucune occasion, je n'ai vu se former de cristaux pouvant être l'hydrate $C^2H^4O^2, 2H^2O$. Mais cela ne prouve nullement que cette combinaison ne puisse préexis-

ter à l'état liquide dans les mélanges. Le temps, relativement très long, qu'il faut aux cristaux d'acide acétique et de glace pour provoquer la cristallisation des mélanges surfondus, indique, me semble-t-il, que ces deux corps peuvent être en partie *combinés* dans leurs mélanges liquides, notamment dans ceux dont la composition se rapproche de celle de l'hydrate hypothétique $C^2H^4O^2, 2H^2O$ (62,5 pour 100 d'acide et 37,5 pour 100 d'eau).

Dans ces mélanges refroidis au-dessous du point cryohydratique (mélanges qui étaient à l'état de surfusion, soit par rapport à l'eau, soit par rapport à l'acide acétique), j'ai vu le contact de cristaux de glace rester d'abord sans influence, tandis que des cristaux d'acide acétique se formaient spontanément. Le plus souvent, les deux types de cristaux prennent simultanément naissance dans les mélanges contenant de 60 à 64 pour 100 d'acide, c'est-à-dire qu'il se forme le cryohydrate, et cela quelle que soit la nature de l'amorce cristalline (glace ou acide). Les cristaux d'acide acétique m'ont semblé cependant être un peu plus actifs que les cristaux de glace.

Les expériences suivantes font ressortir combien ces phénomènes sont, en apparence, capricieux.

Expérience. — Mélange à 63,29 pour 100 d'acide acétique et 36,71 pour 100 d'eau. Par extraordinaire, il a été possible de déterminer le point de congélation de l'eau de ce mélange. Le liquide étant à — 27°,60 (le mélange réfrigérant à — 31°), il a été introduit un cristal de glace. La température a baissé lentement jusqu'à — 28°,87, puis elle est restée stationnaire pendant une minute. J'ai soulevé alors l'éprouvette pendant quelques secondes et j'ai pu voir de nombreux points brillants disséminés dans tout le liquide. Ces points montaient tous lentement.

C'étaient donc des cristaux de glace.

Le thermomètre a marqué — 28°,9 pendant une minute encore; puis il est monté brusquement, en moins

d'une minute, à — 25°, 42 (parce qu'il s'était formé spontanément un précipité d'acide acétique), pour retomber ensuite, en vingt minutes, à — 26°, 75, où il est resté sensiblement stationnaire pendant douze minutes, oscillant (par effet de l'agitation) entre — 26°, 74 et — 26°, 76. Lorsque, par suite de la congélation, il ne fut plus possible de remuer le thermomètre, l'éprouvette fut retirée du mélange réfrigérant. Presque tout le contenu formait une masse blanche, adhérente aux parois et ressemblant à de la porcelaine; mais, dans le fond, il y avait une couche grisâtre ayant l'aspect habituel des cristaux d'acide acétique.

Expérience. — Mélange à 62,4 pour 100 d'acide acétique et 37,6 pour 100 d'eau. Cette expérience a été faite dans les mêmes conditions que la précédente. Un cristal de glace a été projeté dans le mélange quand le thermomètre marquait — 27°, 3. J'introduisais *à l'avance* le cristal de glace afin de prévenir si possible la cristallisation spontanée de l'acide acétique, le point de congélation de l'eau du mélange étant inférieur d'environ 4° à celui de l'acide. La température du mélange a continué à descendre jusqu'à — 28°, 90, puis elle est demeurée stationnaire pendant deux minutes. Alors, j'ai retiré, pendant un instant, l'éprouvette du mélange réfrigérant. Le liquide était parfaitement clair. On voyait à sa surface le cristal de glace introduit comme amorce.

L'éprouvette ayant été replacée dans le mélange réfrigérant, le thermomètre a marqué, pendant deux minutes encore, exactement — 28°, 90. Alors, j'ai de nouveau soulevé l'éprouvette. Cette fois on apercevait de nombreux petits points blancs (cristaux de cryohydrate) disséminés dans toutes les parties du liquide. Puis, tout à coup, le thermomètre a monté rapidement, les points blancs ont disparu comme par enchantement (ou du moins, ils n'ont plus été visibles), et l'on a vu surgir de toutes parts des cristaux d'acide acétique.

Expérience. — Mélange à 60,50 pour 100 d'acide acétique et 39,50 pour 100 d'eau. Malgré de nombreux essais, il a été impossible de faire cristalliser séparément l'acide et l'eau de ce mélange. On a employé, comme amorce, tantôt la glace, tantôt l'acide cristallisé; mais le résultat n'a jamais varié. Toujours les deux espèces cristallines se précipitaient ensemble, et le thermomètre montait à — 26°,75 (à un ou deux centièmes de degré près) pour rester stationnaire à cette température pendant toute la durée de la cristallisation.

La température cryohydratique des mélanges d'acide acétique et d'eau est donc — 26°,75 à quelques centièmes de degré près. L'incertitude provient essentiellement du thermomètre même, que je n'ai pu comparer avec un thermomètre étalon.

J'ai aussi déterminé le point cryohydratique avec des mélanges contenant jusqu'à 64 pour 100 d'acide acétique. Quand la température s'est abaissée au-dessous de — 26°,75, on introduit en même temps un cristal d'acide acétique et un cristal de glace. Quand la cristallisation commence, la température s'élève d'abord au-dessus de — 26°,75 pendant que l'excédent d'acide acétique se précipite; puis elle redescend lentement à — 26°,75 et reste stationnaire à ce point, quand l'équilibre entre la glace et l'acide s'est établi.

Il est facile de démontrer que le produit de la congélation dans ces expériences est un *mélange* de cristaux d'acide acétique et de glace. Il suffit de le faire fondre lentement, à — 22° par exemple. Au bout d'un certain temps, lorsqu'il s'est formé une quantité suffisante de liquide, on voit en haut une couche de cristaux de glace qui flottent sur le liquide, au fond du vase une couche de cristaux d'acide acétique, entre les deux le cryohydrate non encore fondu ou désagrégé.

Pour connaître la composition du cryohydrate normal

(celui qui se forme à la température cryohydratique), il faut laisser cristalliser le mélange d'acide acétique et d'eau jusqu'à ce que le thermomètre soit devenu absolument stationnaire à la température cryohydratique. On peut admettre alors que l'excédent, soit d'eau, soit d'acide acétique, s'est précipité. Puis on analyse la partie, restée liquide, de la *solution cryohydratique* dont la composition doit être la même que celle du cryohydrate normal (1).

Étant donnée l'invariabilité de la température cryohydratique, je m'attendais à trouver toujours la même composition pour la *solution cryohydratique,* quelle que fût la composition première du mélange où le cryohydrate prenait naissance. Mais des mélanges contenant de 60,5 à 64 pour 100 d'acide acétique ont donné des solutions cryohydratiques qui, titrées avec la potasse, accusaient de 59,8 à 61,0 pour 100 d'acide acétique, en moyenne 60,2 pour 100. Je ne m'explique pas des divergences aussi grandes; car, dans tous ces mélanges, pendant la cristal-

(1) Qu'il me soit permis de rappeler ici que M. Rüdorff et moi avons étudié les *cryohydrates* salins plusieurs années avant M. Guthrie (à qui leur découverte est généralement attribuée), M. Rüdorff en 1864 (*Annales de Poggendorff,* t. CXXII), et moi-même en 1871 (*Bull. de la Soc. vaudoise des Sciences naturelles,* t. XI, p. 24). Les cryohydrates étaient même connus de Blagden en 1788. Le premier travail de Guthrie sur les *Cryohydrates* (le mot est de lui) date de 1874. Guthrie s'est complètement mépris sur leur nature, les tenant pour de véritables *combinaisons* moléculaires, alors que ce ne sont que des *mélanges,* comme M. Rüdorff et moi l'avions parfaitement reconnu, et comme cela a été plusieurs fois démontré depuis, notamment en 1895, par M. Ponsot (*Bull. de la Société chimique,* 3e série, t. XIII, p. 312) et par M. Bogarodsky (*Journ. de la Soc. physico-chimique russe,* t. XXVII et XXVIII). J'ai tiré parti (en 1871) de la connaissance de la température cryohydratique (que j'appelais *Température de congélation de la dissolution saturée*) pour déterminer indirectement la *solubilité* de plusieurs sels à cette température (*Loc. cit.*, p. 125). Les résultats de ces expériences ont été reproduits dans *Zeitschrift für physikalische Chemie,* t. XXII, p. 239; 1897.

lisation du cryohydrate, le thermomètre a marqué la même température, — 26°,75 à 2 ou 3 centièmes de degré près.

Deux liquides, tels que l'acide acétique et l'eau, ne sont « miscibles en toutes proportions » que si leur température est supérieure au point de solidification de celui d'entre eux qui a le point de solidification le plus élevé L'acide acétique et l'eau ne sont miscibles en toutes proportions qu'au-dessus de 16°,675, température de solidification de l'acide acétique. Il est facile de se rendre compte que, au-dessous de cette température, 16°,675, les mélanges d'acide acétique et d'eau sont des *solutions*. Les mélanges qui contiennent *moins* de 60 pour 100 d'acide acétique peuvent être envisagés comme des *solutions d'acide acétique dans l'eau;* et ceux qui ont *plus* de 60 pour 100 d'acide acétique comme des *solutions d'eau dans l'acide acétique.*

Ainsi, par exemple, le mélange formé par 25,4 parties d'acide acétique et 74,6 parties d'eau est une solution saturée à — 9° d'eau dans l'acide acétique. Si cette solution est en présence de cristaux de glace, on ne pourra en abaisser la température au-dessous de — 9° sans qu'il y ait précipitation de glace; et l'on ne pourra en élever la température au-dessus de — 9° sans qu'une partie des cristaux de glace se dissolve. D'autre part, on voit, d'après le graphique, que le mélange de 79 pour 100 d'acide acétique avec 21 pour 100 d'eau est une solution *saturée* à — 9° environ d'acide acétique dans l'eau. Si cette solution est en présence de cristaux d'acide acétique, on ne pourra en abaisser la température au-dessous de — 9° sans qu'il y ait précipitation d'acide acétique; et l'on ne pourra en élever la température au-dessus de — 9° sans qu'une partie des cristaux d'acide acétique se dissolve.

Tout mélange d'acide acétique et d'eau refroidi au-dessous de sa température de congélation (ou point de sa-

turation) est dans un état d'équilibre instable. On peut l'assimiler à un *liquide surfondu* ou mieux à une *solution sursaturée*.

Considérons le mélange formé de 63 parties d'acide acétique et 37 parties d'eau. Les expériences résumées dans le Tableau ci-dessus permettent d'affirmer que ce mélange a *deux* points de congélation. Le premier, que j'appellerai le point de congélation *supérieur,* est à — 24°,2 environ, température *plus élevée* que la température cryohydratique. Le contact d'un élément cristallin d'acide acétique pourra provoquer la cristallisation de l'acide de ce mélange dès qu'on en abaissera la température au-dessous de — 24°,2. Par contre, un élément cristallin de glace ne provoquera pas la cristallisation de l'eau, cette cristallisation n'étant possible dans ce mélange, comme le fait voir le Tableau, qu'au-dessous de — 28°,9 environ. A — 24°2, le mélange considéré est assimilable à une solution saturée d'acide acétique dans l'eau : *une seule* des deux espèces acide et eau peut cristalliser, l'acide.

Le second point de congélation du mélange à 63 pour 100 d'acide acétique et 37 pour 100 d'eau, le point de congélation *inférieur* à la température cryohydratique, est situé à — 28°,9 environ. A partir de cette température, la cristallisation de l'*eau* du mélange considéré devient possible. A la température de — 28°,9, le mélange considéré peut être envisagé, soit comme une solution *saturée* d'eau dans l'acide acétique, soit comme une solution *sursaturée* d'acide acétique dans l'eau : les *deux* espèces, acide et eau, peuvent cristalliser.

Il est manifeste que les mélanges d'acide acétique et d'eau, dont la concentration ne s'écarte pas trop de 60 pour 100 d'acide et 40 pour 100 d'eau, ont, comme le mélange à 63 pour 100 d'acide, chacun *deux points de congélation :* un point de congélation *supérieur,* plus élevé que le point cryohydratique, et un point de congélation

inférieur, qui est au-dessous du point cryohydratique. Les deux points de congélation se confondent en un seul dans le cas de la solution cryohydratique.

Mais où placer les limites de concentration au delà desquelles, dans les deux sens, il n'y a plus de point de congélation inférieur ? Ces limites *existent* forcément, car il ne peut être question du point de solidification d'une espèce qui ne se trouve qu'en proportion infiniment petite dans le mélange. Il ne sera guère possible de résoudre ce problème par l'expérience.

Si un mélange d'acide acétique et d'eau possède un point de congélation inférieur, la cristallisation de chacune des deux espèces, acide et eau, contenues dans ce mélange, est toujours possible. Aux températures comprises entre les deux points de congélation, la solidification de l'*eau* est seule possible si le mélange contient *moins* de 60 pour 100 (environ) d'acide acétique; et la solidification de l'acide est seule possible si le mélange contient *plus* de 60 pour 100 (environ) d'acide acétique.

La congélation des mélanges d'acide acétique et d'eau ne peut pas être figurée par une seule courbe continue, comme l'ont supposé MM. Paterno et Montemartini. Elle est représentée par deux courbes qui se coupent et se prolongent au delà de leur point d'intersection jusqu'à certaines limites qu'il est, pour le moment, impossible de déterminer.

10 juin 1898.

Le Gérant : GAUTHIER-VILLARS.

MÉTHODES INTERFÉRENTIELLES POUR LA MESURE DES GRANDES ÉPAISSEURS ET LA COMPARAISON DES LONGUEURS D'ONDE;

PAR MM. A. PEROT ET CH. FABRY.

INTRODUCTION.

Toute mesure interférentielle de longueur comprend la détermination du nombre de longueurs d'onde contenues dans la grandeur à mesurer, ou pratiquement la détermination du numéro d'ordre d'une frange. Bien qu'il s'agisse d'un nombre entier, dont la mesure ne doit comporter *aucune erreur*, sa détermination présente des difficultés lorsque ce nombre est élevé, ce qui arrive forcément pour les longueurs qui ne sont pas très petites. Il serait théoriquement possible de compter directement les franges à partir de celle qui correspond à la différence de marche nulle; ce compte devient impraticable lorsque le numéro d'ordre atteint quelques dizaines de mille, à cause des chances d'erreur qu'entraînerait une pareille opération, et surtout à cause de la difficulté qu'il y aurait à maintenir l'appareil dans un état invariable pendant le temps, nécessairement très long, que durerait cette numération (1).

Dès lors, le problème peut être considéré comme insoluble lorsqu'on ne dispose que d'une seule radiation simple, car les franges successives ayant exactement le

(1) *Voir*, comme exemple des difficultés que l'on rencontre, une numération de ce genre faite jusqu'à 1212 seulement par MM. Michelson et Benoît (*Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures*, t. XI, p. 46).

même aspect, rien ne permet de les distinguer les unes des autres (1). Aussi toutes les méthodes proposées pour déterminer le numéro d'ordre d'une frange sont-elles basées sur l'emploi de plusieurs radiations simples.

Fizeau et Foucault (2) ont donné une méthode, applicable dans le cas où le phénomène d'interférence est un spectre cannelé, qui consiste à compter les franges comprises entre deux raies spectrales de longueurs d'onde connues. On est ainsi amené à compter un nombre de franges qui n'est, il est vrai, qu'une fraction déterminée du numéro cherché, mais qui est encore considérable lorsque ce numéro est élevé.

M. Macé de Lépinay a montré (3) que l'on pouvait simplifier beaucoup l'observation en se bornant à déterminer la position d'un certain nombre de raies spectrales par rapport aux franges voisines, ce qui dispense de toute numération directe de franges, avantage précieux dans le cas des grandes différences de marche.

La méthode des excédents fractionnaires, employée par M. Michelson comme contrôle dans sa mesure du mètre en longueurs d'onde (4), est très analogue en principe à celle de M. Macé de Lépinay, mais elle n'exige pas que le phénomène d'interférence consiste en un spectre cannelé : il suffit que l'appareil soit éclairé successivement par di-

(1) En réalité, les franges se modifient un peu dans certains cas à mesure que la différence de marche augmente; par exemple les diamètres des anneaux à l'infini que nous avons employés vont en décroissant. Ces modifications sont trop lentes pour donner autre chose qu'une valeur grossièrement approchée du numéro d'ordre d'une frange.

(2) FIZEAU et FOUCAULT, *Ann. de Ch. et de Ph.*, 3e série, t. XXVII, p. 142; 1849.

(3) MACÉ DE LÉPINAY, *Journal de Physique*, 2e série, t. V, p. 409; 1886.

(4) MICHELSON, *Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures*, t. XI.

verses radiations simples, dont les longueurs d'onde soient dans un rapport exactement connu. La même méthode a été employée par M. Benoît pour des mesures de longueurs (1) et par M. Hamy (2) pour des comparaisons de longueurs d'onde.

La méthode que nous employons est applicable aux franges à partie brillante déliée, telles que les fournissent des lames d'air dont les faces ont un pouvoir réflecteur élevé (lames argentées). Elle repose aussi sur l'emploi d'un certain nombre de radiations simples; mais, grâce aux propriétés spéciales de notre appareil interférentiel, ces radiations peuvent être employées en même temps, quoiqu'il n'y ait pas d'appareil spectroscopique. L'observation se réduit à l'examen de l'aspect du phénomène, sans aucun appareil de mesure, tel que micromètre, compensateur, etc. Il suffit que l'on ait la possibilité d'examiner les quelques franges voisines de celles dont on veut déterminer le numéro d'ordre.

La description de cette méthode de détermination des numéros d'ordre fera l'objet du premier Chapitre de ce Mémoire.

Les rapports des longueurs d'onde des lumières employées doivent être connus avec une précision bien supérieure à celle que donnent les anciennes mesures, faites au moyen de réseaux.

Or le problème de la détermination des numéros d'ordre et celui de la comparaison des longueurs d'onde sont évidemment connexes, car si une même différence de marche peut être exprimée à la fois en fonction des longueurs d'onde de deux radiations, le rapport de ces longueurs d'onde se trouvera déterminé avec une préci-

(1) Benoit, *Journal de Physique*, 3e série, t. VII, p. 57; 1898.
(2) Hamy, *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 231; 1898.

sion d'autant plus grande que la différence de marche considérée sera plus grande. En fait, les comparaisons de longueurs d'onde peuvent être faites par des observations presque identiques à celles qui servent à déterminer des numéros d'ordre, pourvu que l'on opère sur des franges dont les numéros d'ordre, d'abord peu élevés, vont progressivement en croissant; on arrive ainsi, par une série de perfectionnements successifs, à des valeurs de plus en plus précises du rapport cherché.

Le deuxième Chapitre comprendra l'exposé de cette méthode de comparaison des longueurs d'onde.

La méthode exposée au premier Chapitre pour déterminer un numéro d'ordre conduit immédiatement à un procédé de mesure des épaisseurs; toutefois, ce procédé suppose certaines conditions spéciales : l'épaisseur à mesurer doit être représentée par la distance de deux surfaces planes argentées exactement parallèles; cette épaisseur doit être moindre que 4^{cm} ou 5^{cm}; elle doit être susceptible de petites variations. Dans le troisième Chapitre, nous décrirons une méthode, fondée sur l'emploi de franges en lumière blanche, qui permet de copier une épaisseur et, par suite, de mesurer une épaisseur donnée invariable (distance de deux surfaces parallèles argentées, ou même épaisseur d'un solide quelconque à faces polies et approximativement parallèles). La même méthode permet de doubler, tripler, etc. une épaisseur, et par suite de mesurer en longueurs d'onde des distances de plusieurs décimètres.

CHAPITRE I.

DÉTERMINATION DU NUMÉRO D'ORDRE D'UNE FRANGE.

La méthode est basée sur l'emploi simultané de deux radiations. Elle est applicable à tout système de franges dans lequel les parties brillantes sont fines relativement

aux intervalles obscurs, comme sont les franges de lames argentées. Il importe peu que ce système soit observé en *lumière parallèle,* ou que ce soit un système d'anneaux en *lumière convergente* (1); bien que, dans les recherches actuelles, nous nous soyons toujours servis de ces derniers, nous ne ferons d'abord aucune hypothèse sur la nature du système de franges. Nous supposerons seulement satisfaites les conditions de netteté parfaite, c'est-à-dire que, l'appareil étant éclairé par un faisceau de lumière monochromatique, à chaque point du champ correspond une valeur unique Δ de la différence de marche; en outre, nous admettrons que Δ a la même valeur quelle que soit la radiation employée, c'est-à-dire que Δ ne dépend pas de la longueur d'onde λ (cas approximativement réalisé par une lame d'air).

Nous allons examiner, dans ces conditions, les phénomènes produits par l'emploi simultané de deux radiations simples.

1. *Théorie des coïncidences.* — Supposons d'abord une seule radiation de longueur d'onde λ, et soit un point du champ auquel correspond la différence de marche Δ. Le quotient $p = \frac{\Delta}{\lambda}$ est la différence de marche exprimée en longueurs d'onde. On sait que ce quotient joue un rôle fondamental dans le phénomène : chaque valeur entière de p caractérise une frange brillante, dont ce nombre entier est le *numéro d'ordre;* lorsque ce quotient n'est pas entier, sa partie fractionnaire est la *différence de phase* entre les deux premières ondes interférentes. Pour éviter toute périphrase, nous appellerons p l'*ordre d'interférence* correspondant à la différence de marche Δ; à chaque point du champ correspond, pour la radiation λ,

(1) *Voir* notre précédent Mémoire : *Théorie et application d'une nouvelle méthode de spectroscopie interférentielle.*

une valeur bien déterminée de p, et les valeurs entières de cette quantité sont les *numéros* des franges (1) consécutives.

Supposons maintenant que la lumière incidente soit formée de deux radiations simples, une rouge et une verte par exemple, de longueurs d'onde λ et λ' ($\lambda > \lambda'$); chacune d'elles donne son système de franges, et les deux systèmes se juxtaposent sans se fondre à cause de la finesse des franges brillantes; les franges des deux systèmes se distinguent immédiatement à leur teinte. Ces deux systèmes de franges ont d'ailleurs la même forme générale, ou plus exactement appartiennent à la même *famille de courbes,* dont l'équation générale est $\Delta =$ constante; mais les franges rouges correspondent aux valeurs de Δ qui sont multiples de λ, et les vertes aux multiples de λ'. Quelle que soit la disposition de l'appareil interférentiel, les franges, vertes et rouges, correspondent toujours aux mêmes valeurs de Δ; les diverses franges se succèdent dans un ordre qui ne dépend nullement des conditions de l'expérience. La frange rouge numéro K par exemple est toujours accompagnée des mêmes franges, vertes et rouges, se succédant dans le même ordre, et la manière dont se présentent ces franges voisines est caractéristique de la K^{ième} frange rouge et peut servir à la reconnaître.

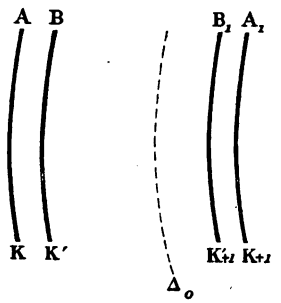
Lorsqu'on passe d'une frange rouge à la suivante, la différence de marche croît de λ; elle croît d'une quantité moindre λ' lorsqu'on passe d'une frange verte à la suivante, ce que l'on peut exprimer en disant que les franges vertes sont plus *serrées* que les rouges. On conçoit, d'après cela, qu'entre deux franges rouges consécutives il peut

(1) Le mot *frange* désignera toujours une *frange brillante;* cette dénomination s'impose, à cause de la finesse des parties brillantes par rapport aux intervalles sombres.

arriver que l'on trouve, non pas *une* mais *deux* franges vertes; les deux anneaux verts étant respectivement très voisins des rouges, on aura deux anneaux blanchâtres dégradés de vert, l'un d'un côté, l'autre de l'autre. Nous dirons alors qu'il y a *coïncidence* entre les deux systèmes d'anneaux. Cherchons quand se produit ce phénomène.

Soient (*fig.* 1) A et A_1 les deux franges rouges consé-

Fig. 1.



cutives, d'ordre K et K + 1, entre lesquelles se trouvent intercalées les deux franges vertes B et B_1, dont les numéros sont K′ et K′ + 1, et soit

$$K' - K = m.$$

A chaque point du champ correspond une valeur déterminée Δ de la différence de marche et, par suite, une valeur déterminée de l'ordre d'interférence, $p = \frac{\Delta}{\lambda}$ pour la lumière rouge et $p' = \frac{\Delta}{\lambda'}$ pour la lumière verte.

En B, p' est égal au nombre entier K′, tandis que p est un peu supérieur à K. Donc, en ce point, on a

$$p' - p < m.$$

On verrait de même qu'en B_1 on a

$$p' - p > m.$$

La différence $p' - p$ croît proportionnellement à Δ, on trouvera donc, entre B et B_1, une valeur Δ_0 de la différence de marche pour laquelle

$$p' - p = m. \tag{1}$$

La différence de marche ainsi définie s'appellera la *différence de marche de coïncidence;* c'est celle pour laquelle la différence $p' - p$ des ordres d'interférence des deux radiations est un nombre entier m; cette différence de marche correspond à une ligne idéale du champ d'observation comprise entre AB d'une part et A_1B_1 de l'autre. L'équation qui la détermine est l'équation (1), qui peut s'écrire

$$\frac{\Delta_0}{\lambda'} - \frac{\Delta_0}{\lambda} = m,$$

d'où

$$\Delta_0 = m \frac{\lambda\lambda'}{\lambda - \lambda'}.$$

On voit que le phénomène est périodique, car les différences de marche de coïncidence sont les multiples d'une longueur que nous appellerons la *période*, et dont la valeur est

$$\Pi = \frac{\lambda\lambda'}{\lambda - \lambda'}.$$

Cette période pourra être exprimée en longueurs d'onde d'une radiation quelconque; exprimée en fonction de λ, elle sera

$$\varpi = \frac{\Pi}{\lambda} = \frac{\lambda'}{\lambda - \lambda'},$$

et en fonction de λ'

$$\varpi' = \frac{\Pi}{\lambda'} = \frac{\lambda}{\lambda - \lambda'} = \varpi + 1.$$

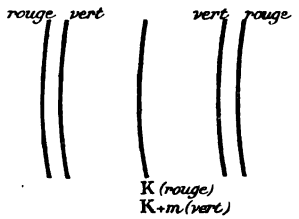
La $m^{\text{ième}}$ coïncidence se produit pour la différence de marche $\Delta = m\Pi$, à laquelle correspondent les valeurs de l'ordre d'interférence $m\varpi$ pour la radiation λ et

$$m\varpi' = m\varpi + m$$

pour la radiation λ'.

Si $m\varpi$ est un nombre entier K, il y a superposition exacte entre la $K^{\text{ième}}$ frange rouge et la $(K+m)^{\text{ième}}$ frange verte; nous dirons alors qu'il y a *coïncidence exacte*. L'aspect sera celui de la *fig.* 2.

Fig. 2.



Dans le cas général, $m\varpi$ sera un nombre fractionnaire $K + \theta$ (K entier, $0 < \theta < 1$); l'aspect sera alors celui de la *fig.* 1, et nous dirons qu'il y a coïncidence inexacte, entre les franges K et $K+1$. La valeur de θ caractérise l'aspect de la coïncidence, car si a et a_1 sont les distances AB et A_1B_1, on a (1)

$$\theta = \frac{a}{a + a_1}.$$

(1) En réalité, cela n'est exact que si les franges sont équidistantes; si elles ne le sont pas, il faut représenter par a et a_1 les accroissements que subit Δ lorsqu'on passe de A en B et de B_1 en A_1.

L'observation directe peut, du moins dans le cas de radiations très différentes, donner un renseignement sur la valeur de θ : cette fraction est égale à 0,5 si les deux intervalles a et a_1 sont égaux; elle est plus petite ou plus grande que ce nombre selon que l'un ou l'autre est le plus grand; elle est nulle si la coïncidence est exacte.

La période est d'autant plus courte que les radiations sont plus différentes. Si elles sont très éloignées dans le spectre, comme une radiation verte et une rouge, la période est courte, quatre ou cinq franges par exemple. L'écartement des franges rouges est sensiblement supérieur à celui des vertes, et les coïncidences s'observent sans ambiguïté; on distingue facilement les coïncidences exactes des inexactes, et l'observation directe permet d'estimer la fraction θ à $\frac{1}{10}$ près environ.

Si la période est plus longue (quinze par exemple), on observe encore sans erreur la coïncidence, c'est-à-dire que l'observation permet d'affirmer que la coïncidence se trouve entre une frange déterminée de l'un des systèmes et la suivante, ou que c'est telle frange qui est la plus voisine de la coïncidence, mais on ne peut avoir aucun renseignement précis sur la fraction θ.

Enfin, si les radiations sont très voisines (comme, par exemple, les deux raies du sodium), la période est longue, et l'observation ne permet de fixer la position de la coïncidence qu'à quelques franges près; les anneaux des deux espèces ont presque exactement la même teinte, et leur séparation, qui ne produit pas de dissymétrie dans les colorations, n'est appréciable qu'un certain nombre de franges avant ou après la coïncidence.

Il peut y avoir avantage, dans le cas de radiations voisines, à observer les *discordances,* consistant en ce que l'un des anneaux d'une espèce se trouve intercalé exactement au milieu entre deux anneaux de l'autre espèce,

phénomène qui se reproduit pour les différences de marche

$$\Delta = (m + \tfrac{1}{2})\Pi.$$

Dans tous les cas, si l'on connaît les longueurs d'onde λ et λ' des deux radiations, on peut calculer la période, et par suite faire une table des coïncidences ou des discordances exprimées, par exemple, en franges de la radiation λ. Des franges se succédant de ϖ en ϖ se trouvent en quelque sorte marquées ainsi d'une façon spéciale. Si les deux radiations sont voisines, ces franges spéciales se succèdent à intervalles éloignés et sont, par suite, peu nombreuses et faciles à compter; mais l'observation laisse quelque incertitude sur la position exacte de la marque. Au contraire, si la période est courte, ces franges se suivent à intervalles rapprochés, mais il n'y a aucune incertitude sur les franges ainsi marquées. Par un choix raisonné des longueurs d'onde employées et combinées deux à deux, on peut déterminer le numéro exact d'une frange, pourvu qu'on en ait déjà une valeur grossièrement approchée.

II. *Appareil interférentiel.* — Les considérations qui précèdent s'appliquent à tous les systèmes de franges de lames argentées, quelque soit le mode d'observation. S'il s'agit de franges d'ordre peu élevé, on pourra les observer en *lumière parallèle,* comme des franges de lames minces ordinaires. Pour les franges d'ordre élevé, il est préférable de produire l'interférence en *lumière convergente,* au moyen de deux surfaces argentées planes et parallèles. L'appareil qui nous a servi à les obtenir est celui que nous avons déjà décrit; nous renverrons pour sa description à notre précédent Mémoire.

Rappelons seulement que la partie optique est constituée par deux surfaces planes de verre argenté, que l'on peut amener au parallélisme exact, et dont on peut

faire varier la distance, soit de petites quantités dans les deux sens et sans temps perdu au moyen d'un système fléchissant, soit de quantités quelconques au moyen d'une vis fixe dont l'écrou peut tourner à la main ou par l'intermédiaire d'une vis tangente. Une échelle divisée, portée par le patin qui supporte la lame mobile, et visée par un microscope fixe, donne une valeur approchée de la distance des deux surfaces.

Lorsque l'appareil est éclairé par un faisceau de lumière monochromatique, on obtient un système d'anneaux, que l'on observe au moyen d'une lunette visant à l'infini; les numéros d'ordre de ces anneaux vont en décroissant à partir du centre.

Il est à remarquer que c'est seulement dans la partie centrale que les anneaux sont faciles à observer, les franges successives allant en se serrant rapidement lorsqu'on s'éloigne du centre; aussi, pour examiner en détail un anneau déterminé, devra-t-on faire varier la distance des surfaces argentées de telle manière qu'il se trouve être un des premiers à partir du centre.

III. *Radiations employées.* — Lorsque les numéros à déterminer n'atteignent qu'une valeur peu élevée, il suffit que les radiations employées soient approximativement monochromatiques; celles que donnent les sels alcalins dans la flamme suffisent parfaitement. C'est ainsi que pour vérifier les numéros d'ordre de franges fournies par des lames argentées de faible épaisseur (franges de lames minces, en lumière parallèle), nous avons utilisé autrefois les radiations du sodium et du lithium dans la flamme d'un brûleur de Bunsen ou d'un chalumeau oxhydrique (1).

Pour passer à des franges d'ordre très élevé, nous avons eu recours aux radiations émises par les va-

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XII, p. 473; 1897.

peurs métalliques rendues lumineuses par la décharge d'induction, dont l'usage a été introduit en Optique par MM. Michelson et Morley. Nous avons choisi des radiations brillantes et aussi simples que possible, pour pouvoir obtenir et numéroter des franges d'ordre très élevé. Parmi les radiations du cadmium, deux seulement satisfont à ces conditions : la radiation rouge ($\lambda_R = 0^\mu,64384722$) et la radiation verte ($\lambda_V = 0^\mu,50858240$). La radiation bleue ($\lambda = 0^\mu,47999107$) n'est pas assez simple pour qu'on puisse l'employer utilement lorsque la différence de marche dépasse $0^m,02$.

Outre les radiations verte et rouge du cadmium nous avons employé trois radiations du mercure : les deux jaunes (1)

$$\lambda_{J_1} = 0^\mu,5790659 3.$$
$$\lambda_{J_2} = 0^\mu,5769984,$$

et la verte

$$\lambda_{V_m} = 0^\mu,5460742 4.$$

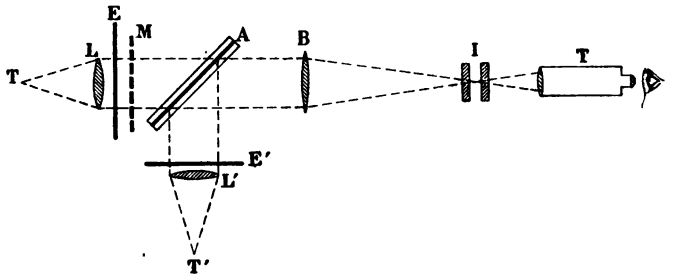
Les longueurs d'onde des raies du cadmium étaient exactement connues, grâce aux mesures de M. Michelson; nous avons dû leur comparer celles des raies du mercure par une méthode qui sera exposée plus loin.

Pour la production de ces radiations, les deux tubes, à mercure et à cadmium (tubes de M. Michelson), sont placés en série sur le circuit induit d'une grande bobine d'induction munie d'un interrupteur rapide à mercure de M. Ducretet, donnant 10^{cm} à 15^{cm} d'étincelle. Pour superposer les deux faisceaux, les deux tubes T, T' (*fig.* 3)

(1) Dans ce qui suit, pour éviter des répétitions fatigantes, nous représenterons chacune des radiations employées par un symbole : pour le cadmium, R pour la raie rouge, V pour la verte, B pour la bleue; pour le mercure, J_1 et J_2 pour les raies jaunes (en commençant par la moins réfrangible), V_m pour la verte.

sont placés aux foyers de deux lentilles L, L′ dont les axes se rencontrent à angle droit. Au point d'intersection est placée une lame faiblement argentée ou une pile de glace A, inclinée à 45° sur les deux faisceaux; l'un d'eux est transmis, tandis que l'autre est réfléchi, et l'on obtient ainsi leur superposition complète, comme s'ils provenaient

Fig. 3.



d'une même source de lumière. Ce faisceau unique tombe alors sur une dernière lentille B qui le fait converger sur l'appareil interférentiel I. La lunette d'observation T est placée immédiatement après. Deux écrans mobiles E, E′, que l'observateur manœuvre au moyen de ficelles, permettent de supprimer la lumière de l'un ou l'autre tube.

La superposition exacte des deux faisceaux est une condition indispensable pour la précision des mesures; si elle n'est pas satisfaite, il se produit des dissymétries dans l'aspect des deux systèmes d'anneaux. On s'assure que cette superposition est complète par cette double condition que les deux faisceaux éclairent la même région de la lame A, et que les images des tubes en I se font au même point.

Pour simplifier le phénomène, il est très utile de supprimer les radiations que l'on ne veut pas observer, et de ne laisser subsister que les deux espèces de lumière

dont on veut observer les coïncidences ou discordances. Nous nous servons pour cela de liquides absorbants, généralement placés dans de très petites cuves placées contre l'œil, décrites dans un précédent Mémoire (1). Une épaisseur de quelques millimètres d'une dissolution de chromate neutre de potassium absorbe les radiations violettes et bleues, sans altérer les vertes, jaunes et rouges; on s'en sert pour l'observation des coïncidences des raies rouge et verte du cadmium. Le chlorure de nickel absorbe le rouge; associé au chromate, il sert à l'observation des coïncidences des radiations vertes du mercure et du cadmium. Une dissolution de bichromate de potassium sous une épaisseur de quelques centimètres, ou d'acide chromique sous une épaisseur moindre, ne laisse passer dans la lumière du mercure que les deux radiations jaunes, et la radiation rouge dans la lumière du cadmium.

Dans ce qui suit, nous rapporterons tout aux franges données par la radiation verte du cadmium; c'est en longueurs d'onde de cette radiation que nous exprimerons les périodes de coïncidences.

Nous groupons les radiations employées de la manière suivante :

1° Les deux raies jaunes du mercure.

Ces deux raies, dont la distance dans le spectre est assez faible (environ trois fois la distance des raies D), ont une période de coïncidence égale à 311,9, exprimée en longueurs d'onde de la raie verte du cadmium.

Ces raies, quoique très fines et permettant d'obtenir des interférences à très grande différence de marche, ne sont pas simples; chacune est formée d'une raie principale et

(1) *Théorie et applications d'une méthode de Spectroscopie interférentielle.*

d'une composante plus faible (¹). Lorsque les composantes principales sont en coïncidence, leur éclat est de beaucoup supérieur à celui des raies secondaires, et ces dernières peuvent être négligées; mais lorsque les raies principales sont en discordance, les radiations secondaires peuvent compliquer beaucoup le phénomène, surtout si elles arrivent à la coïncidence, ce qui leur donne un éclat comparable à celui de chacune des composantes principales. Pour cette raison, nous observons les *coïncidences* des deux raies jaunes, et le phénomène correspond aux coïncidences des composantes principales; c'est à celles-ci que se rapportent les longueurs d'onde données plus haut.

Ces coïncidences s'observent à une vingtaine de franges près, c'est-à-dire que sur les vingt franges qui précèdent ou qui suivent la coïncidence, la séparation n'est pas appréciable.

2° La raie verte du mercure et la raie verte du cadmium ont une période de 14,56515; nous observons les discordances, et l'observation détermine sans ambiguïté la frange pour laquelle ce phénomène se produit.

3° Les radiations rouge et verte du cadmium, très différentes, ont une période de 4,759901. Nous observons les coïncidences, et cette observation est rendue très facile par la grande différence de teinte des deux systèmes d'anneaux. Les coïncidences exactes se distinguent très facilement des inexactes, et l'observation détermine à 0,1 près environ la partie fractionnaire θ de l'ordre d'interférence qui correspond à la coïncidence (*voir* I). Cette observation est facilitée par ce fait que la période est à peu de chose près $4 + \frac{3}{4}$; lorsqu'on passe d'une coïncidence à la suivante, θ diminue de 0,25. Sur quatre coïncidences successives, il s'en trouvera ou bien une exacte, ou bien

(¹) *Voir* notre précédent Mémoire.

deux consécutives qui paraîtront presque exactes. Dans le premier cas, la fraction θ a, pour la coïncïdence exacte, la valeur 0; pour la suivante, la valeur 0,75, etc. Dans le deuxième cas, on peut admettre que, pour les deux coïncidences successives presque exactes, les valeurs de θ sont 0,1 et 0,9.

IV. *Manière de faire une mesure.* — L'échelle divisée liée au patin mobile de l'appareil interférentiel donne, à quelques centièmes de millimètre près, la distance des surfaces argentées. Cette mesure suffit pour déterminer entre quelles coïncidences des deux raies jaunes se trouvent les anneaux observés. D'ailleurs, l'observation même de ces coïncidences permet de déterminer la lecture qui correspond à la distance nulle, et au besoin d'étalonner la règle divisée avec une précision suffisante : on amène les surfaces argentées approximativement au contact, puis on les écarte progressivement, en observant les franges produites par les deux radiations jaunes du mercure. A chaque coïncidence (ou même de 5 en 5, ou de 10 en 10) on fait la lecture à l'échelle divisée; on peut ainsi construire une Table qui donne, pour chaque coïncidence, la lecture correspondante.

Ceci posé, les coïncidences des radiations V et R se produisant à intervalles très rapprochées, on en a toujours une dans le champ de la lunette. Considérons l'un des anneaux verts qui encadrent la coïncidence; soit p son numéro d'ordre, que nous nous proposons de déterminer.

Supprimant la radiation rouge, nous superposons les radiations V et V_m; puis, faisant varier lentement la distance des lames argentées au moyen du système fléchissant, nous cherchons le nombre de franges de la radiation V qu'il faut faire passer, à partir de la frange p, pour arriver à la discordance des deux systèmes d'anneaux V et V_m. Soit C ce nombre. Puisque les discordances ont lieu toutes

les 14 franges, ce nombre est forcément inférieur à 14, et même au plus égal à 7 si l'on a soin de produire le déplacement dans le sens le plus favorable.

Nous faisons encore varier la distance jusqu'à ce que l'on arrive à une coïncidence des deux raies jaunes du mercure, et pendant ce mouvement nous comptons le nombre C′ de discordances des deux raies vertes qui passent; le mouvement n'a pas besoin d'être aussi lent que pour mesurer le nombre C, parce que l'on compte non plus des *franges,* mais des *discordances* qui ne se produisent que toutes les 14 franges environ. Ce mouvement est produit au moyen de la vis tangente qui actionne l'écrou de la vis du patin. Le nombre de franges V qui ont passé est environ $C' \times 14{,}57$.

Soit enfin m le numéro de la coïncidence des deux radiations jaunes à laquelle on est arrivé, nombre que fait connaître la lecture à l'échelle divisée.

La connaissance des trois nombres entiers m, C′ et C suffit pour résoudre le problème.

Supposons, pour fixer les idées, que les deux mouvements effectués aient eu pour effet de rapprocher les surfaces argentées. Si la coïncidence des deux raies jaunes était exactement donnée par l'expérience, le numéro de la frange verte correspondant serait $311{,}9 \times m$, et la discordance des deux raies vertes voisines de la frange p aurait pour numéro d'ordre

$$H = 311{,}9 \times m + 14{,}57 \times C'.$$

En réalité, il y a sur l'observation de la coïncidence des raies jaunes une incertitude totale d'une quarantaine de franges; le numéro calculé H peut différer du véritable numéro de la frange de coïncidence d'une vingtaine de franges en plus ou en moins. On calculera donc les numéros des discordances des deux raies vertes comprises

dans un intervalle de vingt franges, de part et d'autre de H; il y en aura au plus trois ou quatre, parmi lesquelles se trouve celle qui a été observée au voisinage de la frange p. D'autre part, en ajoutant le nombre C au numéro de la frange de discordance, on doit tomber sur la coïncidence des radiations V et R qui a été observée d'abord. Ayant calculé une Table de ces coïncidences, le choix sera immédiat. Un contrôle important sera donné par ce fait que les coïncidences des radiations V et R ne sont pas toutes exactes : la partie fractionnaire de l'ordre d'interférence correspondant à la coïncidence donnée par l'expérience ne doit pas différer de la fraction calculée de plus de $\frac{1}{10}$.

On voit que les résultats directs de l'observation se réduisent à trois nombres entiers : le numéro m d'une coïncidence des deux raies jaunes, que l'on obtient directement par une lecture sur une échelle divisée, et deux nombres qui ne dépassent pas 15, obtenus l'un en comptant quelques franges, l'autre en comptant quelques discordances.

Les observations sont de plus en plus difficiles, à mesure que les numéros d'ordre deviennent plus élevés. Elles sont encore possibles sans trop de difficulté lorsque la distance des surfaces argentées atteint 4^{cm} à 5^{cm}, ce qui correspond, pour la raie verte du cadmium, à des numéros d'ordre peu inférieurs à 200 000.

V. *Exemple.* — Une frange verte du cadmium se trouve, dans le champ de la lunette, en coïncidence presque exacte avec une frange rouge. C'est celle-là dont nous voulons déterminer le numéro d'ordre, que nous appellerons p.

Les résultats de l'observation se résument ainsi :

A la $p^{ième}$ frange verte, coïncidence presque exacte entre des franges vertes et rouges; on peut évaluer la position exacte de la coïncidence à l'ordre d'interférence $p + 0,1$.

La frange de la radiation V, numéro $p - 12$, est en discordance avec les franges V_m.

On rapproche encore jusqu'à la coïncidence des deux raies jaunes; il faut, pour cela, faire passer six discordances des deux raies vertes, soit environ quatre-vingt-sept franges V.

La lecture de l'échelle divisée montre que la coïncidence des deux raies jaunes à laquelle on est arrivé est la trois cent soixante-dix-neuvième.

On a, dans cette région, comme numéro d'ordre de frange de la radiation V,

$$379 \times 311,9 = 118210,$$

ce qui donne, pour p, la valeur approchée

$$118210 + 87 + 12 = 118309.$$

On calcule aux environs de ce nombre les coïncidences des radiations V et R, et les discordances des raies V et V_m, le tout exprimé en franges de la raie V.

Coïncidences des radiations V et R (1).	Discordances des radiations V et V_m.
118 273,8	118 261,7
78,6	76,3*
83,3	90,9
88,1*	118 305,4
92,9	20,0
97,6	34,6
118 302,4	
07,1	
11,9	
16,7	
21,4	
26,2	
30,9	
35,7	

(1) Ces nombres ont subi la correction de perte de phase (*voir* VII).

Le nombre entier p doit figurer dans le premier Tableau, avec une partie décimale égale sensiblement à 0,1. En retranchant 12 de la partie entière de ce nombre, on doit tomber sensiblement sur un nombre du second Tableau. La seule hypothèse possible est

$$p = 118\,288.$$

Les phénomènes observés sont ceux qui sont marqués d'un astérisque, et l'on voit que la concordance entre le calcul et l'observation est complète.

Le numéro de la frange rouge qui coïncide avec la $p^{\text{ième}}$ frange verte est

$$118\,288 \times \frac{\lambda_V}{\lambda_R} = 93\,437.$$

VI. *Cas des numéros d'ordre peu élevés.* — On peut introduire quelques modifications ou additions à la méthode, qui en rendent l'application encore plus sûre et facile, tant que les numéros d'ordre ne dépassent pas quelques dizaines de mille.

Au lieu d'observer les coïncidences des deux raies jaunes on peut se servir des discordances, qui s'observent avec plus de précision.

L'emploi de la raie bleue du cadmium fournira un nouveau contrôle; on notera ses discordances avec la raie verte (période 16,78 799).

Nous signalerons ce fait curieux que les aspects fournis par les franges des trois radiations du cadmium se reproduisent presque identiques lorsqu'on a passé 100 franges vertes. Les longueurs d'onde de ces trois radiations sont presque exactement dans des rapports commensurables, tels que

$$100\lambda_V = 79\lambda_R = 106\lambda_B,$$

c'est-à-dire que dans un même espace se trouvent, pour

100 franges vertes, 79 rouges et 106 bleues. Les rapports exacts sont, en effet,

$$\frac{\lambda_V}{\lambda_R} = \frac{79 - 0{,}009}{100}, \qquad \frac{\lambda_V}{\lambda_B} = \frac{106 - 0{,}042}{100}.$$

Si donc, à partir d'une frange verte déterminée, on en passe exactement 100, on retrouvera les franges rouges voisines dans la même situation à $\frac{1}{100}$ de frange près, et les bleues à $\frac{1}{24}$ près. Il résulte de là que, si l'on voulait employer seulement les radiations du cadmium, on ne pourrait distinguer la frange p de la frange $p + 100$ ou $p - 100$, et qu'il faudrait, pour faire la détermination, connaître déjà le numéro d'ordre avec assez de précision pour qu'il n'y ait pas d'hésitation possible sur le chiffre des centaines.

VII. *Influence des pertes de phase.* — Lorsqu'un faisceau se réfléchit normalement sur une surface métallique, la réflexion est généralement accompagnée d'une variation de phase. Tout se passe comme si la réflexion s'était effectuée sur une surface vitreuse très légèrement différente de la surface vraie du métal. Nous pouvons appeler ce plan fictif la *surface optique* du métal.

Ce phénomène n'a aucune influence sur l'aspect des franges si la surface optique est la même pour toutes les radiations; la valeur de la différence de marche restera indépendante de la longueur d'onde, et on la calculera par la formule $\Delta = 2e\cos i$, e étant l'*épaisseur optique* de la lame à faces argentées, c'est-à-dire la distance des deux surfaces optiques.

Si, au contraire, les surfaces optiques ne sont pas exactement les mêmes pour toutes les radiations, les phénomènes de coïncidences seront légèrement modifiés, l'un des systèmes de franges étant déplacé par rapport à l'autre

d'une certaine fraction de frange indépendante de la différence de marche.

En réalité, il s'en faut de très peu que l'identité complète des surfaces optiques soit réalisée. C'est seulement dans le cas des radiations verte et rouge du cadmium, qui sont très éloignées dans le spectre, que nous avons pu constater une petite dispersion des surfaces optiques. Cette dispersion a pour effet de modifier très légèrement l'ordre d'interférence correspondant à chaque coïncidence. Pour les argentures dont nous nous sommes servis, il fallait diminuer le nombre calculé, exprimé en franges vertes, de 0,1 à 0,2; c'est-à-dire que, si le calcul indique qu'une coïncidence doit se produire pour l'ordre d'interférence $K + 0{,}15$, elle se produit en réalité pour K, et paraît exacte. On devra donc faire cette correction de $-0{,}15$ environ dans toutes les Tables de coïncidences de ces deux radiations.

Ce phénomène correspond à un déplacement des franges rouges par rapport aux vertes, égal à 0,03 frange dans le sens des différences de marche décroissantes. La surface optique du métal pour la radiation rouge est, par suite, située un peu plus profondément dans le métal que celle de la lumière verte, et à une distance de $4^{\mu\mu}$.

Les résultats seraient certainement différents avec d'autres argentures; il sera donc prudent, pour chaque nouvelle argenture, de déterminer avant tout cette petite correction, ce que l'on fera facilement en observant des coïncidences sur des franges d'ordre peu élevé, pour lesquelles l'observation est très précise et la détermination des numéros d'ordre très facile, et en comparant le résultat de l'observation avec celui du calcul.

CHAPITRE II.

COMPARAISON DES LONGUEURS D'ONDE.

La méthode que nous venons d'exposer exige que les rapports des longueurs d'onde des radiations employées soient exactement connus. Une précision de $\frac{1}{1000000}$ n'est pas suffisante, car il en résulterait, lorsqu'on arrive à la 200000e frange, une erreur de $\frac{1}{5}$ de frange dans la position d'un anneau.

Pour les radiations du cadmium, les rapports des longueurs d'onde sont connus avec une précision qui ne laisse rien à désirer, grâce aux beaux travaux de M. Michelson. Il n'en est pas de même pour celles du mercure, dont les longueurs d'onde ne sont connues que par des mesures faites au moyen des réseaux, dont la précision est tout à fait insuffisante (1). Ces longueurs d'onde peuvent être déterminées par les méthodes interférentielles, au moyen d'observations identiques à celles qui servent à déterminer les numéros d'ordre; le calcul seul diffère un peu, parce que les longueurs d'onde des radiations du mercure, au lieu d'être connues, sont à déterminer, ou du moins ne sont connues qu'approximativement.

Les anciennes mesures donnent de ces longueurs d'onde une première valeur approchée. Ces valeurs permettent de calculer des valeurs approchées des périodes de coïncidences des radiations à étudier, soit entre elles, soit avec les raies du cadmium. On pourra, par suite, calculer des Tables approchées des coïncidences de ces diverses radiations, et ces Tables ne présenteront que des erreurs minimes tant que le numéro d'ordre des franges n'atteindra qu'une valeur médiocre, quelques milliers par exemple;

(1) Ces radiations ne figurent pas dans les Tables de M. Rowland.

d'autre part, les coïncidences des franges du cadmium entre elles peuvent être exactement calculées en partant des nombres de M. Michelson.

Plaçant les deux surfaces argentées de l'appareil interférentiel à une petite distance, $0^{mm},5$ par exemple, on fera les observations de coïncidences comme s'il s'agissait simplement de déterminer un numéro d'ordre. En comparant les observations avec les Tables approchées, on trouvera qu'une seule hypothèse sur les numéros d'ordre des franges observées permet de faire concorder à peu de chose près les phénomènes observés avec les résultats du calcul. Si plusieurs hypothèses sont admissibles, c'est que les erreurs des Tables de coïncidences sont déjà trop grandes pour les différences de marche employées, et il faudra recommencer l'observation avec des franges d'ordre moins élevé. Plus les valeurs admises comme point de départ sont inexactes, et plus il faut descendre dans les numéros d'ordre de franges pour éviter toute incertitude.

Une seule hypothèse étant supposée admissible, le petit écart subsistant entre l'observation et le calcul indique que les valeurs admises pour la longueur d'onde ne sont pas tout à fait exactes, et permet de corriger ces valeurs. La longueur d'onde de la radiation V_m sera ainsi déterminée par l'observation de ses discordances avec V. Les longueurs d'onde des radiations J_1 et J_2 seront déterminées par l'observation des coïncidences de ces deux radiations entre elles et, en outre, de leurs coïncidences ou discordances avec l'une des autres radiations, par exemple R ou V_m. Comme on est maître du choix des franges observées, il sera commode de faire l'observation dans une région de coïncidence des deux raies du mercure; le nombre désigné par C' au Chapitre précédent (§ IV) est alors nul.

Dans ces premières observations, faites sur des franges d'ordre peu élevé, il sera utile d'introduire la raie bleue du cadmium dont on observera les discordances avec la

raie verte; les observations faites sur les trois raies du cadmium déterminent presque, à elles seules, les numéros des franges de ces radiations, ce qui simplifie les tâtonnements.

On pourra aussi, au lieu d'observer les *coïncidences* des raies jaunes du mercure, se servir des *discordances,* ce qui est plus précis, du moins pour des franges d'ordre peu élevé.

Voici, comme exemple, la première série d'observations faites pour déterminer les longueurs d'onde des radiations du mercure.

On a placé les surfaces argentées à une distance telle que les deux systèmes de franges des raies jaunes du mercure soient, dans la partie centrale du système d'anneaux, en discordance complète. L'échelle divisée (dont on a d'abord déterminé le zéro et fait un étalonnage suffisamment exact) montre que cette discordance est celle qui est comprise entre la sixième et la septième coïncidence.

Dans la région même où a lieu cette discordance se trouve une coïncidence *exacte* entre une frange rouge et une frange verte du cadmium; nous appellerons n le numéro de cette frange rouge, et p celui de la verte.

La frange verte $p - 5$ se trouve exactement intercalée entre deux franges de la radiation V_m.

La frange rouge $n - 2$ se trouve exactement intercalée entre deux franges jaunes produites, l'une par la radiation J_1, l'autre par la radiation J_2, avec, à l'intérieur, celle qui correspond à J_2. On en conclut facilement que la frange rouge $n - 2$ coïncide avec une frange qui serait produite par une radiation de longueur d'onde moyenne entre J_1 et J_2 (1).

(1) La longueur d'onde moyenne λ_{J_m} ainsi introduite est donnée par

$$\frac{2}{\lambda_{J_m}} = \frac{1}{\lambda_{J_1}} + \frac{1}{\lambda_{J_2}}.$$

Enfin, à la frange rouge $n+2$, il y a discordance entre les franges bleue et verte du cadmium.

Les longueurs d'onde prises comme point de départ sont :

$$\lambda_{J_1} = 0^{\mu},579049,$$
$$\lambda_{J_2} = 0^{\mu},576945,$$
$$\lambda_{V_m} = 0^{\mu},546097.$$

En partant de ces valeurs, on trouve que la sixième discordance des franges jaunes a lieu lorsque le numéro d'ordre de la frange verte est 2025; le nombre p est donc voisin de 2025 et n voisin de $2025 \times \frac{\lambda_V}{\lambda_R} = 1600$.

Au moyen des nombres de M. Michelson, on calculera les coïncidences et les discordances des radiations du cadmium au voisinage des numéros d'ordre ainsi définis. Voici la Table de ces phénomènes :

Coïncidences des radiations V et R (numéros des franges rouges).		Discordances des radiations V et B (numéros des franges rouges).
1579,0	1616,5	1584,7
1582,7	1620,3	1598,0
1586,5	1624,1	1611,2*
1590,2	1627,8	1624,5
1594,0	1631,6	1637,7
1597,8	1635,4	1650,9
1601,5	1639,1	
1605,3	1642,8	
1609,0*	1646,6	
1612,8	1650,3	

Le nombre $n+2$ doit être, à une demi-unité près, un des nombres du deuxième Tableau, tandis que n doit figurer dans le premier avec une partie décimale sensiblement nulle. La seule hypothèse possible est, par suite, $n = 1609$; les phénomènes observés sont ceux qui sont marquées d'un astérisque.

La valeur correspondante de p est

$$p = 2037.$$

La 2032e frange verte du cadmium est donc en discordance avec les franges de la radiation V_m. Or, en partant de la valeur approchée de la période de ces deux radiations, on peut former la Table suivante :

Discordances des radiations V et V_m (numéros des franges de la radiation V).	Numéros de ces discordances.
2015,5	138
2030,0*	139
2044,5	140

C'est évidemment la 139e qui a été observée, et l'on voit qu'elle tombe à la frange 2032, au lieu de 2030 que donne le calcul. La valeur adoptée pour la période n'est donc pas tout à fait exacte. Une valeur plus approchée sera donnée par l'équation

$$139,5 \times \varpi = 2032,$$

d'où

$$\varpi = 14,5663.$$

De même, la 1607e frange rouge coïncide avec une frange correspondant à la moyenne des deux radiations jaunes; le calcul indique que la 183e coïncidence aurait lieu pour la frange 1605,8. Là encore, il y a lieu de corriger la période.

Enfin, la discordance de ces deux raies jaunes se produit pour la 1609e frange rouge, tandis que le calcul la donnait pour 1600; cette erreur de neuf franges peut être mise sur le compte de l'incertitude de l'observation; il n'y a pas encore lieu de modifier la période de ces deux radiations.

Le résultat de cette première observation est donc de donner des valeurs plus exactes des périodes; il serait

facile d'en déduire des valeurs plus précises des longueurs d'onde, mais ce calcul n'est pas utile. Ces nouvelles valeurs des périodes permettront de calculer des Tables de coïncidences plus exactes, au moyen desquelles on pourra refaire les mêmes opérations en opérant sur des franges d'ordre plus élevé, double par exemple. Cette nouvelle observation permettra de corriger à nouveau les valeurs des périodes, et, en continuant ainsi, on obtiendra des valeurs de plus en plus précises. Il est facile de voir que l'on arrive à connaître rapidement les longueurs d'onde avec une très grande précision. On se propose de comparer les longueurs d'onde λ et λ' des deux radiations : la première sera supposée connue, il s'agit de trouver la seconde. Supposons, pour fixer les idées, que l'on ait observé une *coïncidence exacte* de ces deux radiations; la frange p fournie par la radiation λ coïncide avec la frange p' de la radiation λ'; soit Δ la différence de marche qui correspond à ces deux franges confondues. On aura

$$p = \frac{\Delta}{\lambda}, \qquad p' = \frac{\Delta}{\lambda'};$$

d'où

$$\lambda' = \frac{p}{p'}\lambda.$$

En réalité, il peut exister une petite erreur sur l'observation de la coïncidence, c'est-à-dire que les deux franges notées comme concordantes peuvent ne pas l'être exactement. La distance possible des deux franges, notées comme coïncidentes, est au plus $\frac{1}{20}$ de frange.

On aura alors

$$\frac{\Delta}{\lambda'} = p', \qquad \frac{\Delta}{\lambda} = p \pm \frac{1}{20},$$

$$\lambda' = \frac{p \pm \frac{1}{20}}{p'}\lambda.$$

L'erreur possible sur λ' est donc

$$\delta\lambda' = \pm \frac{1}{20} \frac{\lambda}{p'},$$

et l'erreur relative

$$\frac{\delta\lambda'}{\lambda'} = \pm \frac{1}{20} \frac{\lambda}{p'\lambda'} = \pm \frac{1}{20p}.$$

Elle est en raison inverse du numéro des franges observées. Soit, par exemple, $p = 10\,000$, ce qui correspond à une distance des surfaces argentées plus petite que 3^{mm}; l'erreur relative possible sera $\frac{1}{200000}$, précision que les observations faites au moyen de réseaux permettent sans doute difficilement de dépasser.

Nos mesures ont été poussées jusqu'à une distance de 32^{mm} (numéro d'ordre 125 000 pour les franges vertes du cadmium). Une fois les observations achevées, il est rationnel de les faire entrer toutes en ligne de compte pour le calcul des longueurs d'onde.

Le Tableau suivant résume, à titre d'exemple, l'ensemble des observations faites pour déterminer la longueur d'onde de la radiation verte de Mercure. La première colonne donne les numéros d'ordre p des franges de la radiation verte du cadmium, qui sont en discordance avec une frange de la radiation verte du mercure; la deuxième, marquée q, contient les numéros de ces discordances.

Si l'on désigne par ϖ la période des deux radiations, chaque observation donne une équation de la forme

$$p = (q + 0{,}5)\varpi.$$

Toutes ces équations, combinées par la méthode des moindres carrés, donnent pour ϖ la valeur

$$\varpi = 14{,}565\,15.$$

Cette valeur a servi à calculer les valeurs de p, inscrites dans la troisième colonne (p calc.), et les erreurs (obs.-calc.), que donne la quatrième. L'erreur probable d'une valeur de p est, d'après ces nombres, 0,3 (1). On en déduit l'erreur probable de ϖ, 2×10^{-5}, c'est-à-dire deux unités du dernier ordre. Enfin, la valeur de la longueur d'onde de la radiation V_m se déduira de la valeur de ϖ par l'équation

$$\varpi = \frac{\lambda_{V_m}}{\lambda_{V_m} - \lambda_V},$$

d'où

$$\lambda_{V_m} = \lambda_V \frac{\varpi}{\varpi - 1} = 0^{\mu},546074\,24.$$

L'erreur probable sur ce nombre est $d\lambda_{V_m} = \frac{\lambda_V}{(\varpi - 1)^2} d\varpi$, ou en valeur relative

$$\frac{d\lambda_{V_m}}{\lambda_{V_m}} = \frac{d\varpi}{\varpi(\varpi - 1)} = 10^{-7}.$$

L'erreur probable est donc de l'ordre du dix-millionième, ou cinq unités du dernier ordre dans la valeur ci-dessus.

p (obs.).	q.	p (calc.).	obs.-calc.
2032	139	2031,8	+ 0,2
2644,5	181	2643,6	+ 0,9
3270	224	3270,0	0
6387	438	6386,8	+ 0,2
14689	1008	14689,0	0
15431,5	1059	15431,8	— 0,3
15752	1081	15752,2	— 0,2
18373,5	1261	18373,9	— 0,4
30565	2098	30565,0	0
31336,5	2151	31336,9	— 0,4
31657,5	2173	31657,4	+ 0,1

(1) Ce qui correspond, pour la position d'une frange, à une erreur probable de $\frac{0,3}{14,5} = \frac{1}{50}$ de frange environ.

p (obs.)	q.	p (calc.),	obs.-calc.
36493,5	2505	36493,0	+ 0,5
36769,0	2524	36769,7	— 0,7
48377,5	3321	48378,1	— 0,6
62258,5	4274	62258,7	— 0,2
77902,5	5348	77901,7	+ 0,8
77916,8	5349	77916,3	+ 0,5
93588,5	6425	93588,4	+ 0,1
118276	8120	118276,3	— 0,3
124802	8568	124801,5	+ 0,5
		Erreur probable....	± 0,3

$$\varpi = 14,56515.$$
$$\pm 2$$
$$\lambda_{V_m} = 0^{\mu},546074\,24.$$

On a obtenu d'une manière analogue les longueurs d'onde des raies jaunes; la précision est peut-être un peu moindre, les observations étant rendues plus difficiles par le moindre éclat et la moindre finesse de ces raies.

Les nombres calculés étant déduits, en valeur absolue, de ceux de M. Michelson, se rapportent comme ces derniers au cas de vibrations se propageant dans l'air à 15°, sous la pression de 760^{mm}. Dans les conditions atmosphériques ordinaires, les rapports de ces nombres restent sensiblement invariables.

Les résultats obtenus sont :

	Longueur d'onde.
	μ
Radiation verte du mercure	0,54607424
» jaune J_1 du mercure.....	0,57906593
» jaune J_2 »	0,57695984

CHAPITRE III.

MESURE EN LONGUEURS D'ONDE DE GRANDES ÉPAISSEURS.

La méthode décrite au Chapitre I permet de déterminer le numéro de l'une quelconque des franges données par un appareil à surfaces parallèles argentées. On en dé-

duit immédiatement un procédé pour déterminer en longueurs d'onde la distance des deux surfaces.

Supposons, en effet, que l'on ait déterminé le numéro K de la première frange visible, c'est-à-dire de l'anneau brillant qui entoure immédiatement le centre du système; au centre du système d'anneaux, l'ordre d'interférence sera $K+\theta$, θ étant un nombre positif inférieur à 1, et l'épaisseur de la couche d'air qui sépare les deux surfaces argentées sera

$$e=(K+\theta)\frac{\lambda}{2},$$

λ étant la longueur d'onde de la lumière qui fournit l'anneau K, prise dans l'air dans les conditions de l'expérience. On voit qu'il ne reste qu'à déterminer la fraction θ qui, d'ailleurs, n'introduit, dans l'expression de e, qu'un terme assez petit $\left(\text{inférieur à } \frac{\lambda}{2}\right)$. Le plus simple est de mesurer le diamètre angulaire de l'anneau K, en se servant d'un micromètre oculaire ou d'une division sur verre placée en M (*fig.* 3), dans le premier plan focal de la lentille B, et dont cette lentille donne une image à l'infini. Soit $2i$ ce diamètre angulaire. On a

$$K=\frac{2e}{\lambda}\cos i, \qquad e=K\frac{\lambda}{2}\frac{1}{\cos i}.$$

La fraction θ, qu'il n'est d'ailleurs pas nécessaire de calculer, aurait pour valeur

$$\theta=K\frac{1-\cos i}{\cos i}=K\frac{i^2}{2},$$

en remarquant que l'angle i est très petit.

On a ainsi une méthode de mesure des épaisseurs dont l'emploi suppose réalisées certaines conditions.

La longueur à mesurer doit être représentée par la dis-

tance de deux surfaces argentées exactement planes et parallèles.

Cette distance doit pouvoir subir de petites variations. Elle ne peut pas dépasser 4^{cm} ou 5^{cm}.

La méthode que nous allons décrire permet de s'affranchir de ces conditions. Elle est basée sur l'emploi de franges en lumière blanche, dont nous allons d'abord exposer la théorie.

I. — Franges de superposition en lumière convergente.

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche traverse successivement deux lames d'air à faces argentées, on peut obtenir un système de franges toutes les fois que les différences de marche Δ, Δ' qui leur correspondent sont entre elles dans un rapport simple.

Si l'on a

$$\frac{\Delta}{\Delta'} = \frac{p}{q},$$

p et q étant deux entiers premiers entre eux, ce système de franges sera produit, entre autres, par l'interférence de l'onde qui a traversé directement la première lame et a subi $2p$ réflexions dans la seconde avec celle qui a subi $2q$ réflexions dans la première lame et a traversé directement la seconde.

Nous avons donné, dans un autre Mémoire (¹), la théorie de ces phénomènes, au point de vue des colorations et de l'aspect des franges. On peut, comme les franges de lames isotropes, les observer de deux manières simples :

1° *En lumière parallèle* et normale aux deux lames. C'est ce procédé d'observation que nous avons employé dans nos anciennes recherches (*loc. cit.*); il est d'une ap-

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 7ᵉ série, t. XII, p. 475; 1897.

plication commode toutes les fois que les deux lames sont peu épaisses (quelques dixièmes de millimètre par exemple). Le faisceau de lumière blanche traverse normalement les deux lames, qui sont placées directement et aussi près que possible à la suite l'une de l'autre, ou mieux superposées optiquement, en projetant sur la seconde au moyen d'un système optique l'image de la première. Les franges sont alors localisées dans ce plan où se trouvent à la fois l'une des lames et l'image de l'autre. A chaque point de ce plan correspond pour la première lame une épaisseur e et dans la deuxième une épaisseur e'. Si, dans une certaine région, le rapport $\frac{e}{e'}$ est voisin du rapport commensurable $\frac{p}{q}$, on obtient, dans cette région, un système de franges, dont la frange centrale est définie par

$$\frac{e}{e'} = \frac{p}{q}.$$

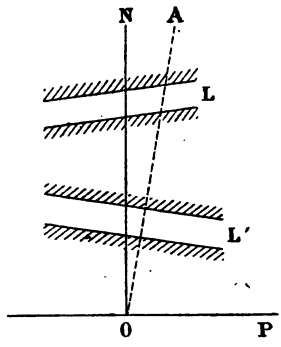
On voit que le phénomène ainsi observé est un phénomène de *lames minces,* dans lequel les diverses valeurs de la différence de marche sont simplement liées aux diverses valeurs des épaisseurs des lames. Ce sont ces franges que nous avons utilisées dans la construction de nos *lames étalons* pour la mesure rapide de petites épaisseurs. Leur observation présenterait des difficultés dans le cas d'épaisseurs un peu grandes. Aussi, dans les recherches actuelles, avons-nous employé le second mode d'observation.

2° *En lumière convergente.* Chacune des lames est alors à faces parallèles, chacune des épaisseurs e et e' a une valeur unique, et l'on observe des franges localisées à l'infini, dans lesquelles les diverses valeurs de la différence de marche sont liées aux diverses incidences des ondes lumineuses. La théorie de ces franges est, comme

on va le voir, presque identique à celle, bien connue, des franges de Brewster (¹).

Soient L, L′ (*fig.* 4) les deux lames d'air à faces argen-

Fig. 4.



tées; chacune d'elles est à faces parallèles, mais les faces de la première font, avec celles de la seconde, un petit angle α. Le plan de la figure est supposé perpendiculaire aux faces des deux lames; soit OP la direction de leur plan bissecteur, et ON la normale à ce plan.

Supposons d'abord e et e' très peu différents. Il peut alors y avoir interférence entre l'onde qui a traversé directement la première lame et s'est deux fois réfléchie dans la seconde avec celle qui s'est réfléchie deux fois dans la première et a traversé directement la seconde lame. Dans une direction qui fait les angles i et i' avec les normales aux deux lames, la différence de marche de ces deux ondes

$$\Delta = 2e\cos i - 2e'\cos i',$$

qui peut s'écrire, en remarquant que i et i' sont très petits,

$$\Delta = 2e\left(1-\frac{i^2}{2}\right) - 2e'\left(1-\frac{i'^2}{2}\right) = 2(e-e') + e'i'^2 - ei^2.$$

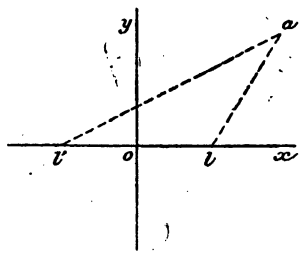
(¹) *Voir* MASCART, *Traité d'Optique*, t. I, p. 456.

Comme i' est très petit, et à plus forte raison i'^2, et que e' diffère, par hypothèse, très peu de e, on peut, sans erreur appréciable, remplacer $e'i'^2$ par ei'^2 et écrire

$$\Delta = 2(e - e') + e(i'^2 - i^2).$$

Examinons le phénomène dans le plan focal d'une lunette visant à l'infini, dont nous prendrons, pour simplifier l'écriture, la distance focale égale à 1. A chaque direction de rayons incidents correspond un point du plan focal de cette lunette et la distance de deux de ces points est égale à l'angle des directions correspondantes. La

Fig. 5.



droite ON se projette en o (*fig.* 5), les normales aux faces de L et L′ se projettent en l et l', et l'on a

$$ol = ol' = \frac{\alpha}{2}.$$

Examinons ce qui se passe en un point a du plan focal, correspondant à une direction OA de l'espace. Cette direction fait avec les normales à L et L′ des angles

$$i = al, \qquad i' = al'.$$

Donc, en ce point a du plan focal, la valeur de Δ est

$$\Delta = 2(e - e') + e\left(\overline{a'l'}^2 - \overline{al}^2\right)$$

ou, en appelant x, y les coordonnées du point a rapportées au système d'axes yox,

$$\Delta = 2(e - e') + 2e\alpha x. \tag{2}$$

Δ variant proportionnellement à x, on voit que les franges sont rectilignes, équidistantes, et parallèles à oy, c'est-à-dire à l'intersection des faces des deux lames. La distance angulaire de deux franges consécutives est $\frac{\lambda}{2e\alpha}$, et la frange centrale est définie par

$$x = \frac{e' - e}{e\alpha}.$$

Si l'on fait varier l'une des épaisseurs, tout le système se déplace dans le champ parallèlement à lui-même; la frange centrale passe par le point o lorsque $e = e'$. D'autre part, les franges s'élargissent si l'on diminue l'angle α que font les deux lames; pour $\alpha = 0$, Δ tend vers la valeur constante $2(e - e')$, et le système de franges se transforme en une *teinte plate*. Cette teinte est le blanc si e et e' sont égaux.

Si e', au lieu d'être très peu différent de e, est très voisin de $\frac{e}{2}$, il faudra considérer l'onde quatre fois réfléchie dans la lame L'; dans l'expression (1) de Δ et dans toutes les équations suivantes, e' devra être remplacé par $2e'$; finalement l'équation (2) deviendra

$$\Delta = 2(e - 2e') + 2e\alpha x.$$

La forme des franges reste la même; la frange centrale est définie par

$$x = \frac{2e' - e}{e\alpha},$$

et l'intervalle entre deux franges est encore

$$\frac{\lambda}{2e\alpha}.$$

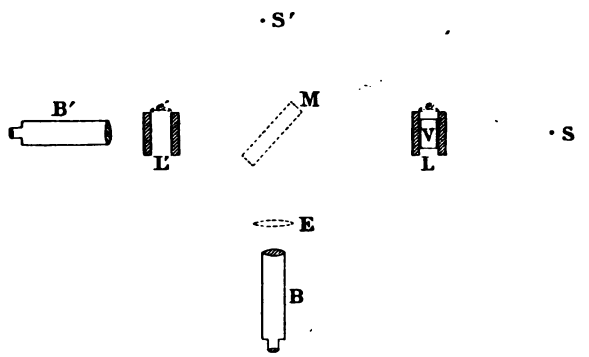
De même, si e était voisin de $\frac{e'}{3}$, il faudrait remplacer, dans toutes les équations, e' par $3e'$, ...

II. — Manière de produire ces phénomènes.

Il faut, pour observer ces systèmes de franges, disposer à la suite l'une de l'autre deux lames d'air à faces argentées parallèles, dont les épaisseurs soient dans un rapport déterminé. La distance qui sépare ces deux lames est indifférente, mais il faut que l'on puisse régler l'orientation de l'une par rapport à l'autre.

Nous utilisons deux appareils à lames argentées réglables, dont l'un, L′ (*fig.* 6), est identique à notre spectroscope

Fig. 6.



interférentiel; les faces de la lame L′ peuvent, par suite, être amenées au parallélisme, et leur distance peut varier par mouvements rapides ou lents. L'autre système L est aussi muni d'un réglage pour amener les deux surfaces au parallélisme; en outre, chacune de ces surfaces peut recevoir un mouvement parallèle sur une glissière, mais ce mouvement ne peut être fait qu'à la main, au moyen de vis de butée. Enfin, tout le système L (les deux glissières avec leurs lames et organes de réglage) peut se dé-

placer sur le support général de l'appareil, de manière à faire varier l'angle α. On agit, pour cela, soit sur des vis calantes, soit sur une vis horizontale de butée qui fait tourner tout le système L autour d'un axe vertical.

Le tout est suspendu par l'intermédiaire de bracelets en caoutchouc.

Supposons que l'on se propose d'observer le système de franges correspondant à l'égalité d'épaisseur. Après avoir amené les épaisseurs des systèmes L et L′ à être approximativement égales, on devra régler avec beaucoup de soin le parallélisme des surfaces qui limitent chacune des lames. Le moyen le plus précis consiste à utiliser les anneaux à l'infini produits par une lumière monochromatique, une des radiations du mercure, par exemple; la méthode de réglage est alors identique à celle qui a été indiquée à propos du spectroscope interférentiel (¹). Cette méthode est applicable tant que les anneaux sont *visibles*, c'est-à-dire pour des épaisseurs atteignant au moins 10^{cm}; les anneaux, il est vrai, n'ont pas la même netteté qu'aux distances plus faibles, mais il suffit qu'ils soient visibles pour qu'on puisse juger de leur symétrie. Il faut, bien entendu, que les deux systèmes L et L′ soient réglés séparément, et, par suite, chacun d'eux doit pouvoir être traversé séparément par le faisceau monochromatique. Il est commode, pour cela, de se servir d'un miroir plan M, dont les deux faces sont réfléchissantes, placé verticalement et incliné à 45° sur l'axe de l'appareil; les rayons issus de deux sources S et S′ peuvent ainsi traverser les lames L et L′ et tomber dans les lunettes B, B′. On remarquera que l'observation des anneaux donne la direction de la normale à chacune des lames argentées; pour la lame L′ par exemple, il suffit de munir la lunette B′ d'une croisée de fils que l'on fera coïncider avec le centre du système d'anneaux.

(¹) *Voir* notre précédent Mémoire.

On peut aussi faire le réglage du parallélisme en utilisant les images par réflexions multiples sur les deux faces de la lame d'air. Nous plaçons, pour cela, au foyer d'une lentille de $1^{m},50$ de distance focale, une très petite ouverture vivement éclairée. Le faisceau parallèle qui émerge de ce collimateur traverse normalement la lame à régler et tombe sur une lunette visant à l'infini, dans laquelle on voit, comme un point lumineux, l'image de la petite ouverture éclairée. Tout défaut de parallélisme des surfaces argentées se traduit par la production d'une série d'images de l'ouverture, placées en ligne droite et équidistantes, dues aux réflexions successives que subit le faisceau sur les faces argentées. Si celles-ci font un angle ε, la distance angulaire de l'image directe à la $n^{ième}$ image réfléchie sera $2n\varepsilon$; en supposant que la cinquième seulement soit visible, l'angle ε sera multiplié par 10, et l'on pourra, en amenant toutes ces images à se confondre avec l'image directe, régler le parallélisme des surfaces à une petite fraction de seconde près.

Cette méthode des réflexions multiples permet de même de juger de l'angle α, en faisant traverser par le faisceau l'ensemble des deux systèmes L et L', déjà réglés individuellement au parallélisme. Il faudra naturellement supprimer le miroir M, ce que l'on fait presque instantanément sans rien déranger en le faisant basculer autour d'un axe horizontal qui ne touche pas le support général monté sur caoutchoucs. Pour la recherche des franges, il sera bon de laisser subsister un petit angle entre les deux systèmes; il est vrai que les franges sont d'autant plus larges que l'angle α est plus petit, mais par cela même elles passent d'autant plus vite dans le champ de la lunette lorsque l'on fait varier l'une des épaisseurs.

Ces divers réglages étant faits, on lance à travers l'appareil un faisceau intense de lumière blanche, provenant d'un fort bec à acétylène placé en S, suivi d'une lentille

de foyer convenable. Si les deux épaisseurs sont assez voisines, on verra apparaître le système de franges dans la lunette B.

En général, il n'en sera pas ainsi; on fera varier la distance e' lentement en agissant sur la vis tangente jusqu'à ce que les franges apparaissent. On peut, d'ailleurs, faciliter cette manœuvre par divers artifices : les franges sont visibles avec la lumière jaune du sodium bien avant que l'on arrive à l'égalité d'épaisseur, ce qui permet d'être fixé exactement sur l'orientation et l'écartement des franges; malheureusement, le phénomène est très peu brillant. On peut aussi, en lumière blanche, employer un spectroscope dont la fente est dans le plan focal d'une lentille de projection; on a alors, si la différence des épaisseurs n'est pas trop grande, un spectre cannelé (1) dont toutes les franges se déplacent lorsque l'on fait varier l'une des épaisseurs; ce déplacement a lieu du rouge au violet lorsque l'on tend vers l'égalité d'épaisseur.

Les franges en lumière blanche une fois trouvées, on est maître de leur orientation et de leur écartement par l'orientation de la lame L par rapport à L'; en faisant varier de petites quantités l'épaisseur e', on déplace dans le champ les franges parallèlement à elles-mêmes, et l'on peut donner à la frange centrale telle position que l'on veut.

On obtiendrait de même les franges correspondant à

$$\frac{e}{e'} = \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4};$$

il faut remarquer, toutefois, que les franges deviennent moins visibles à mesure que le rapport commensurable des épaisseurs devient moins simple (2). Il n'y a pas de

(1) Voir *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. VII, p. 482; 1897.

(2) *Voir*, pour la théorie complète : *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. VII, p. 478; 1897.

difficulté à obtenir les franges, même avec des épaisseurs très considérables, car les différences de marche qui produisent l'interférence restent toujours petites; il est vrai que les franges deviennent de plus en plus fines lorsque les épaisseurs augmentent, si l'angle α reste le même; le réglage devient, par suite, plus délicat; mais, avec un appareil bien stable, l'expérience serait sans doute encore possible avec des épaisseurs dépassant 1^m.

III. — Emploi des franges de superposition pour la mesure des longueurs.

Les franges dont on vient d'exposer la théorie fournissent un moyen pour constater l'égalité d'épaisseur des deux lames d'air. Soient deux lames d'air à faces argentées parallèles, d'épaisseurs assez voisines pour donner des franges de superposition. Ces franges étant obtenues, on les élargira de plus en plus en faisant diminuer l'angle α que font les faces des deux lames. Si les épaisseurs sont égales, on arrivera, lorsque l'angle α deviendra nul, à obtenir une teinte uniforme *blanche*.

Pratiquement, il n'est pas commode d'arriver à la teinte plate; cela, d'ailleurs, n'est pas nécessaire. On a vu que la frange centrale avait pour abscisse $x = \frac{e - e'}{e\alpha}$; cette quantité s'annule lorsque $e = e'$. On peut donc reconnaître l'égalité d'épaisseur à ce fait que la frange centrale passe par le point o du champ qui correspond à la bissectrice de l'angle des normales aux deux lames. Ce critérium devient très précis lorsque les franges sont très élargies, c'est-à-dire lorsque l'angle α est très petit. De plus, à mesure que les franges s'élargissent, les trois points l, l' et o (*fig.* 5) tendent à se confondre. On pourra donc reconnaître l'égalité d'épaisseur de la manière suivante : On diminuera l'angle α jusqu'à ce que les franges soient très élargies; s'il y a égalité d'épaisseur,

la frange centrale passe alors par le point du champ qui correspond à la normale à l'une des lames, point que l'on peut déterminer par l'observation des anneaux en lumière monochromatique (*voir* II) ou par autocollimation.

S'il y a une petite différence d'épaisseur, la frange blanche ne passera pas par le point o, et l'on aura une mesure de la différence $e' - e$ en déterminant la fraction de frange comprise entre ce point et la frange centrale.

Enfin, si l'une des épaisseurs est susceptible de petites variations, comme cela a lieu dans le dispositif décrit au paragraphe précédent, on pourra l'amener à être exactement égale à l'autre, et cela par une seule observation, pour ainsi dire instantanée, ce qui met à l'abri de toute erreur tenant à une modification pendant la mesure.

Les mêmes procédés sont applicables si le rapport $\frac{e}{e'}$, au lieu d'être égal à 1, est $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$. On a ainsi une méthode qui permet de constater qu'une longueur (1) est exactement la moitié, le tiers, le quart d'une longueur donnée, et, par suite aussi, de multiplier une longueur par $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, ou par 2, 3, 4.

D'autre part, la méthode décrite au Chapitre I pour la détermination des numéros d'ordre conduit, comme on l'a vu, à un procédé de mesure de la distance de deux surfaces argentées parallèles applicable jusqu'à 4^{cm} ou 5^{cm}, pourvu que la distance soit susceptible de petites variations. En combinant cette méthode avec l'emploi des franges de superposition, on peut arriver à mesurer la

(1) Les mêmes méthodes d'observation seraient applicables au cas où, au lieu de lames d'air, on aurait affaire à des lames d'un milieu transparent quelconque, argentées sur leurs deux faces, pourvu que les deux lames soient faites de substances parfaitement identiques, comme seraient deux lames de quartz tirées du même bloc. Nous nous bornerons à signaler ce fait, qui serait susceptible de diverses applications.

distance donnée et invariable de deux surfaces argentées parallèles. Soit à mesurer l'épaisseur de la lame d'air L (*fig.* 6). En se servant des franges de superposition, on copiera cette épaisseur sur la lame L′, dont l'épaisseur est variable à volonté, puis on mesurera cette dernière par les procédés indiqués. Il est à remarquer que l'opération est, pour ainsi dire, instantanée et donne la mesure de l'épaisseur cherchée à un instant donné, sans que l'invariabilité de cette épaisseur soit nécessaire : pour l'observation des franges en lumière blanche, le miroir M est enlevé, et l'on peut amener, en agissant sur l'épaisseur e', la frange blanche à passer par le point o du champ. Aussitôt ce résultat obtenu, le rôle de la lame L que l'on mesure est achevé : on abaisse le miroir M et l'on dirige à travers L′ la lumière provenant de la source monochromatique S; on mesure aussitôt le diamètre de l'anneau central; l'ensemble de ces opérations ne dure que quelques secondes. Il ne reste plus qu'à déterminer le numéro de la frange observée, ce que l'on peut faire tout à loisir, cette opération n'exigeant pas l'invariabilité absolue de l'appareil.

Si l'épaisseur à mesurer dépasse 5^{cm}, on opérera de même; mais, au lieu de la copier, on en prendra la moitié, le tiers ou le quart, ce qui permettra, par une seule observation, de mesurer en longueurs d'onde des épaisseurs allant jusqu'à 20^{cm}.

Enfin, pour des épaisseurs plus grandes, on pourrait opérer de même en prenant un certain nombre d'intermédiaires. Soit à mesurer l'épaisseur d'une lame L_1, trop grande pour qu'on puisse lui appliquer la méthode précédente. Au moyen d'une lame L_2 d'épaisseur variable on pourra, par exemple, en prendre le quart, puis encore le quart de celle-ci au moyen d'une lame L_3, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'on arrive à une lame L_n d'épaisseur moindre que 5^{cm}, directement mesurable en longueurs

d'onde. Il est à remarquer que, là encore, l'ensemble des observations pourra être presque instantané : par des dispositions très faciles à imaginer on pourra observer successivement les systèmes L_1L_2, L_2L_3, ..., en lumière blanche; plusieurs lunettes seront, à cet effet, disposées d'avance, et un simple jeu de miroirs permettra de passer de l'un à l'autre système. On pourra ainsi, en quelques secondes, s'assurer que toutes les épaisseurs sont exactement entre elles dans les rapports voulus. Aussitôt, on éclairera la lame L_n par le faisceau monochromatique, et l'on achèvera comme ci-dessus.

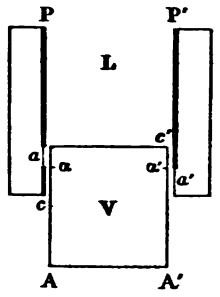
On peut espérer ainsi mesurer en longueurs d'onde, avec deux ou trois intermédiaires seulement, des longueurs atteignant le mètre.

Toutes les longueurs à mesurer par ces méthodes doivent être représentées par la distance de deux surfaces argentées planes et parallèles, placées en regard. Mais on peut facilement passer de ce cas à celui où il s'agit de mesurer l'épaisseur d'un solide à faces polies et sensiblement planes et parallèles, par exemple l'une des épaisseurs d'un parallélépipede de verre. Il suffit de placer ce solide entre les faces parallèles d'une lame argentée, dont on réglera l'écartement de telle manière qu'il ne reste que de très petites épaisseurs entre les faces argentées et celles du solide; on mesurera ces deux petites épaisseurs, ainsi que la distance des surfaces argentées, qui jouent ainsi le rôle de compas.

Soit V le solide à mesurer. On le placera entre les faces P, P′ de la lame L, de manière à laisser libre la plus grande partie de ces surfaces, comme le montre les *fig.* 6 et 7, dont la première est une projection horizontale et la seconde une projection verticale. Il est placé sur un support qui permet de régler complètement son orientation. D'autre part, l'argenture des surfaces de la lame L a été enlevée sur deux bandes horizontales a et a' (*fig.* 7), de telle manière que le bord supérieur de l'une soit juste au

niveau du bord inférieur de l'autre. On peut donc, à travers la bande a, apercevoir la région c', limitée d'un côté

Fig. 7.



par la face du parallélépipède de verre et de l'autre par la surface argentée P′; de même, à travers a', on peut apercevoir la région c.

Ayant écarté les surfaces P, P′ à quelques millimètres de celles du parallélépipède, on règle, par les méthodes indiquées, le parallélisme des surfaces P et P′. On oriente alors le solide V de telle manière que ses faces soient approximativement parallèles à P et P′. On utilise pour cela les images par réflexions multiples produites entre les surfaces P, A ou P′, A′; bien que les surfaces A et A′ ne soient pas argentées, la première de ces images est bien visible, ce qui suffit pour un réglage approché.

Les surfaces P et P′ sont alors rapprochées de A et A′ jusqu'à ce que les épaisseurs d'air interposées soient d'au plus une centaine de μ. Si l'on fait traverser l'ensemble P′, V, P par un faisceau de lumière provenant d'une flamme au chlorure de sodium, on voit apparaître en c et en c' deux systèmes de franges de lames minces. On achève le réglage de l'orientation du solide V en se guidant sur l'aspect de ces franges, que l'on devra élargir le plus possible; préalablement on aura vérifié le parallélisme exact des surfaces P et P′. Pour tous ces réglages, on se servira du

miroir M (*fig.* 6) et selon les cas de la lunette B′ ou d'un système optique visant les lames minces c et c'.

L'appareil est alors prêt pour la mesure, qui consiste à déterminer simultanément l'épaisseur PP′ et les petites épaisseurs existant en a et a'. Il est commode, pour cette dernière opération, d'utiliser les *lames étalons* dont nous avons indiqué dans un autre Mémoire la construction et l'usage (¹). Pour cela, au moyen d'une lentille placée en E (*fig.* 6), la lunette B′ étant supprimée, on projette sur une lame étalon l'image de la lame mince à mesurer, a ou a'. En faisant glisser la lame étalon dans son propre plan, on arrive à la région où son épaisseur est égale à l'épaisseur a, et le système de franges de superposition apparaît. Il suffit de lire la position de la frange blanche sur la graduation de la lame étalon pour connaître l'épaisseur cherchée. Il est à remarquer que la lame a a une seule de ses faces argentée; aussi le système de franges de superposition est-il plus pâle que dans le cas de lames argentées sur leurs deux faces; malgré cela, la frange centrale se reconnaît sans difficulté.

Il est utile que les faces AA′ portent deux repères α, α' : on mesurera les épaisseurs a et a' aux points marqués par ces repères et l'on aura finalement l'épaisseur du solide dans la région $\alpha\alpha'$; la mesure a ainsi un sens bien précis, même si les faces du parallélépipède de verre ne sont pas rigoureusement planes et parallèles.

Quant à l'épaisseur de la lame L, elle est mesurée par la méthode indiquée plus haut, en la copiant d'abord avec L′ et mesurant l'épaisseur de ce dernier système.

L'expérience peut être conduite de façon à éviter toute erreur provenant de modification du système pendant la mesure; il faut, pour cela, rendre la mesure proprement

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 7ᵉ série, t. XII, p. 484; 1897.

dite presque instantanée. L'ordre des opérations est alors le suivant :

Les réglages préliminaires étant faits, on supprime le miroir M (*fig.* 6), et un observateur placé à la lunette B′ vérifie et, au besoin, rétablit l'égalité d'épaisseur des lames L et L′.

Le miroir M étant aussitôt rétabli, le même observateur, sans changer de place, mesure le diamètre apparent du premier anneau. Pendant ce temps, un second observateur mesure avec les lames-étalons les épaisseurs a et a'. L'ensemble de ces opérations ne dure que quelques secondes. Pour achever, l'observateur placé en B′ détermine le numéro d'ordre de la frange observée.

Nous avons appliqué ces procédés à la mesure en longueurs d'onde de l'épaisseur d'un cube de verre de 3^{cm} de côté. La mesure se fait avec précision malgré les conditions très défectueuses dans lesquelles on se trouvait : l'appareil presque entier était construit en bois; les trépidations du sol avaient obligé à le pendre avec des bagues en caoutchouc; enfin, aucune précaution n'était prise pour éviter les variations de température. Le succès de l'expérience, dans des conditions aussi défavorables, tient évidemment à ce fait que la mesure est instantanée et, par suite, à l'abri de toute cause d'erreur tenant à une modification progressive de l'appareil.

La même méthode est évidemment applicable à des épaisseurs beaucoup plus grandes, en appliquant, pour mesurer l'épaisseur du système qui fait l'office de compas, les procédés indiqués plus haut. Il ne serait même pas nécessaire que le solide à mesurer fût transparent : les lames minces a, a' seraient alors mesurées en utilisant leurs franges par réflexion. On peut ainsi espérer arriver à mesurer en longueurs d'onde, sans aucun pointé au microscope, la longueur d'un mètre à bouts.

Les conditions dans lesquelles ont été faites nos expé-

riences ne nous permettaient pas de tenter une application aussi délicate avec quelque chance de succès. Notre but était seulement de faire voir qu'une pareille mesure est possible et de montrer en outre qu'avec les ressources ordinaires d'un laboratoire de Physique les méthodes interférentielles peuvent rendre des services effectifs pour la mesure des longueurs, et cela sans l'emploi d'un appareil particulièrement délicat. L'extrême petitesse des longueurs d'onde introduit, il est vrai, certaines difficultés pour le compte des ondes contenues dans la longueur à mesurer, mais ces difficultés sont largement rachetées par l'extrême précision des mesures et la sécurité qu'offre l'étalon employé.

RECHERCHES SUR LA POLYMÉRISATION DE QUELQUES COMPOSÉS CYANIQUES;

PAR M. P. LEMOULT.

INTRODUCTION.

Les combinaisons cyanogénées présentent des cas très nombreux de polymérisation : à tous les composés cyaniques correspondent un ou plusieurs polymères résultant de la condensation en une seule de plusieurs des molécules primitives. Ces condensations ont lieu sans élimination d'aucun élément; il ne se produit parmi les atomes constituants que des modifications de voisinage, ou des changements de la valeur atomique, qui s'accompagnent fréquemment d'une altération plus ou moins profonde, et parfois complète, de la fonction chimique.

Dans la plupart des cas, la polymérisation est spontanée, et la cause déterminante nous échappe complètement; dans d'autres cas, au contraire, si le mécanisme nous en reste

inconnu, on sait au moins quels agents sont capables de la provoquer. Dans d'autres cas, enfin, on ne connaît aucun moyen de la provoquer, et la polymérisation n'a jamais lieu.

Il n'y a non plus aucune relation fixe entre le poids moléculaire des corps générateurs et le poids moléculaire de ceux qu'engendre la polymérisation spontanée : dans certains cas, les composés cyaniques franchissent d'un seul coup tout l'intervalle des polymérisations connues, on obtient le terme extrême; par exemple, l'acide cyanique liquide se transformant en cyamélide, sans jamais donner l'acide cyanurique qu'on n'obtient que par voies détournées. Dans d'autres cas, au contraire, l'acheminement vers le terme extrême se fait par étapes, et l'on connaît les intermédiaires possibles dont on peut, à son gré, provoquer la formation : c'est le cas du cyanamide se transformant, dans des conditions bien connues, et à volonté, en dicyandiamide ou en mélamine.

Mais, si grande que soit la diversité des causes provocatrices, de la marche et des produits de la polymérisation des composés cyaniques, un fait général domine toute cette série. *A chaque combinaison cyanique correspond, indépendamment des autres produits plus ou moins condensés, une combinaison polymère à formule triple, le composé cyanurique.* Cette constance m'a frappé et il m'a paru intéressant d'étudier ce fait au point de vue des énergies mises en jeu dans ces transformations. Cette étude se réduisait, en dernière analyse, à mesurer la chaleur de formation des composés cyanique et cyanurique, deux à deux correspondants, et à faire la différence des nombres ainsi obtenus.

C'est l'idée directrice qui m'a guidé dans tout ce travail : pour la mettre à exécution, j'ai dû entreprendre l'étude thermochimique des composés cyanuriques, qui n'avait pas été abordée, et compléter en quelques points celle des composés cyaniques.

Je divise en deux Parties l'exposé de mon Travail : la première contient les résultats directs de mes expériences, et les conclusions les plus immédiates qui en résultent. Les corps correspondants, composés cyanique et cyanurique, y sont étudiés ensemble, et j'indique les faits qui m'ont paru de nature à compléter leur histoire ou à mettre en relief les points communs ou les divergences qu'ils peuvent présenter avec des composés de fonction chimique analogue, mais pris dans des séries différentes. Les combinaisons que j'ai étudiées comprennent les représentants des principales fonctions chimiques, soit dans la série des composés normaux, soit dans celle des composés isocyaniques.

Voici le plan de cette première Partie :

I. Chlorures cyanique et cyanurique.

II. Éthers isocyaniques et isocyanuriques.

III. Acides cyanique et cyanurique; leurs sels minéraux. Cyamélide.

IV. Cyanamide. Dicyandiamide. Cyanuramide.

V. Nitriles et leurs polymères.

Dans la seconde Partie, je groupe les résultats établis précédemment et j'en tire les conclusions plus particulièrement relatives à l'idée qui m'a servi de point de départ.

La série du cyanogène comporte une suite beaucoup plus vaste de recherches thermochimiques; elle présente, en effet, à côté des cas de polymérie, de nombreux cas d'isomérie; et il serait certainement intéressant de comparer deux à deux les composés normaux et les composés iso, ainsi que leurs polymères. Malgré l'intérêt évident qui s'attache à une étude ainsi conçue, j'ai dû, au moins pour le moment, abandonner partiellement ce projet, autant pour maintenir mon étude dans son cadre primitif, que pour éviter la manipulation non interrompue de composés dont quelques-uns, très vénéneux, m'ont souvent incommodé. Le travail, ainsi limité, était encore très

étendu et, dans certains cas, j'ai laissé de côté l'étude des composés mal connus au point de vue de leur état de condensation, pour m'attacher aux corps dont le poids moléculaire est établi avec certitude. J'ai eu en mains certains corps intermédiaires qui accompagnent dans leur formation ceux que j'avais particulièrement en vue, et j'en ai profité pour en faire l'étude ; ils ont fait ou feront l'objet de publications spéciales.

J'aurai l'occasion, dans cet exposé, de développer, relativement aux formules de constitution, quelques considérations tirées de la mesure des chaleurs de combustion ou de formation. Le fait n'est pas nouveau, mais je m'empresse de faire à ce sujet une remarque. On établit le plus souvent les formules de constitution par des considérations d'ordre purement chimique ; malgré les précautions que l'on emploie dans les opérations et la sélection très minutieuse des procédés d'intervention, il se produit souvent des migrations inattendues d'atomes ou de groupes d'atomes, ou bien encore des phénomènes de « bascule intramoléculaire » qui introduisent une certaine indécision dans les conclusions. On peut donc dire que la douceur voulue des réactions n'est pas toujours une garantie absolue de l'exactitude des conclusions ; en fait, nombre de formules de constitution restent discutées. En Thermochimie, au contraire, la méthode de la bombe calorimétrique saisit un corps dans son état actuel et, par des transformations instantanées et indiscutables, donne sa chaleur de formation. Il en résulte que la brutalité de la méthode procure une garantie certaine du nombre trouvé et des conclusions qu'on en peut déduire. Cette méthode est donc tout à fait propre à trancher les différends relatifs aux formules de constitution, en y apportant un argument d'une précision indiscutable.

J'ai fait un usage constant de la bombe calorimétrique ; cet appareil est trop connu pour que j'insiste sur son maniement et sur la précision de la méthode ; j'indiquerai

seulement, aux endroits voulus, les précautions particulières que j'ai dû employer. Aussi souvent que j'ai pu, j'ai établi les nombres cherchés par des méthodes directes, et je suis toujours arrivé à des contrôles très exacts. J'ai puisé mes renseignements thermochimiques dans l'Ouvrage de M. Berthelot : *Thermochimie. Données et lois numériques.*

J'y renvoie une fois pour toutes le lecteur.

Pour les autres renseignements, j'indiquerai la Bibliographie.

Ce Travail a été fait au Collège de France, au laboratoire de M. Berthelot. Ce maître illustre a bien voulu m'aider de ses conseils et de son exemple; qu'il me permette, en lui dédiant ce Travail, de lui renouveler l'expression de ma vive reconnaissance et de ma respectueuse admiration.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

CHLORURE CYANIQUE ET CHLORURE CYANURIQUE.

ACTION DES ALCALIS. — CHLOROCYANAMIDE.

Le chlorure cyanique a été étudié par M. Berthelot : ce corps est transformé, par l'action de la potasse, en isocyanate et en chlorure, puis par l'acide chlorhydrique, en acide carbonique dissous et sel ammoniac; le résultat est le suivant :

$$C + Az + Cl = CAzCl\,liq. \ldots\ldots\ldots\ldots - 26^{Cal},9.$$

La même méthode s'applique, comme je le montrerai tout à l'heure, au chlorure cyanurique; mais elle présente quelques incertitudes, et j'ai cru devoir mesurer la chaleur de formation du composé en question au moyen de la

bombe calorimétrique. J'ai préparé le chlorure cyanurique en faisant arriver un courant de Cl sec dans une solution chloroformique fortement refroidie d'acide cyanhydrique anhydre jusqu'à ce qu'il commence à se déposer des cristaux. La liqueur contient alors du chlorure cyanique en grande abondance : l'addition de quelques gouttes d'eau y provoque en effet un vif dégagement de CO^2 et la précipitation de sel ammoniac. Après quelques jours de repos, on élimine le dissolvant : il reste une masse cireuse ne réagissant plus sur l'eau; le chlorure cyanique s'est entièrement polymérisé. Le produit ainsi obtenu est donc bien le résultat de la polymérisation de CAzCl, provoquée sans doute par un excès de chlore; j'ai pu constater en effet que le composé cyanique pur ne se polymérise pas spontanément, en le conservant pendant plus de deux ans en tube scellé abandonné à la température ordinaire.

Le chlorure cyanurique, obtenu comme je viens de le dire, est loin d'être pur; il faut le sublimer, souvent à 2 ou 3 reprises, pour avoir un produit satisfaisant. Le dosage du Cl par la chaux sodée réussit assez mal; si lentement que soit conduite l'opération, une portion du produit s'échappe inaltérée, et la teneur trouvée est toujours trop faible. La méthode de Carius donne, au contraire, de très bons résultats :

	AgCl.	Cl pour 100.
0,2292 donne....	0,5325	57,49
0,2938 »	0,6790	57,51

La chaux sodée donnait seulement : 56,78 et 56,83 pour 100. Théorie : 57,72.

La détermination de la chaleur de combustion du Cy^3Cl^3 a été assez laborieuse. Sept combustions, effectuées en présence de camphre et d'une solution d'acide arsénieux, m'ont donné des résultats très peu concordants; la moyenne était $1601^{Cal},4$ par gramme et les nombres extrêmes 1709 et 1459; il était impossible d'accepter ces déterminations

dont la moyenne n'avait aucune signification précise. Je ne pouvais attribuer ces écarts à la méthode, qui a été éprouvée sur des corps notablement plus riches en Cl et plus difficiles à brûler; j'ai donc mis tous mes soins à purifier à nouveau le chlorure cyanurique et à le conserver pur. Une nouvelle sublimation, conduite très lentement, m'a donné ce corps sous forme de magnifiques lamelles barbelées de 3^{cm} à 4^{cm} de longueur. Voici les analyses de cet échantillon :

0,7114	m'a donné	0,0096 d'eau
»	»	0,5102 de CO^2.
0,1471	»	0,3454 de AgCl (Carius).

soit en centièmes :

	Calculé.	Trouvé.
C.....	19,51	19,56
H.....	0,00	0,16
Cl.....	57,72	57,69

Ce nouvel échantillon m'a permis de déterminer avec précision le nombre cherché.

Voici le détail des expériences qui m'ont conduit à ce résultat :

Poids de Cy^3Cl^3.	Camphre.	Chaleur de combustion de 1gr.
		Cal
0,7351	0,7424	1580,49
0,6014	0,6986	1605,46
0,7449	0,6120	1589,9
	Moyenne.....	1591,9

soit $293^{Cal},7$ par molécule ; ce nombre mesurant la réaction suivante :

$$C^3Az^3Cl^3 \text{ sol.} + \tfrac{3}{2}H^2O \text{ liq.} + \tfrac{9}{2}O = 3CO^2 \text{ gaz} + 3HCl \text{ diss.} + 3Az \text{ gaz.}$$

On en déduit :

	Volume constant.	Pression constante.
	Cal	Cal
Chaleur de combustion moléculaire....	293,7	292,4
Chaleur de formation moléculaire....	3,9	5,2

Ce dernier nombre, $5^{Cal},2$ a été déterminé d'une autre façon, en mettant à profit l'action décomposante des alcalis sur le chlorure cyanurique. Les alcalis étendus (1 mol. $= 2^{lit}$) ne décomposent que lentement le chlorure solide de cyanogène ; c'est seulement au bout de plusieurs heures que la transformation en cyanurate trialcalin et en chlorure est effectuée. Avec un alcali plus concentré la réaction est plus rapide, et comme elle est intégrale, on peut l'effectuer dans un calorimètre et la soumettre à des mesures précises. L'expérience dure néanmoins encore une demi-heure et la correction à faire, évaluée par l'observation simultanée d'une liqueur identique voisine, atteint environ $\frac{1}{10}$ de la quantité mesurée. Par exemple, en dissolvant $0^{gr},4702$ de $C^3Az^3Cl^3$ pulvérisé et tamisé dans 500^{cc} de potasse ($KOH = 0^{lit},5$), on a une élévation de température de $0°,677$: la correction est de $0°,063$ à retrancher. La masse en eau était $507^{gr},3$, et l'on est conduit dès lors à la réaction suivante :

$$C^3Az^3Cl^3 \text{ sol.} + 6\,KOH \text{ diss.} = 3\,H^2O \text{ liq.} + C^3Az^3O^3K^3 \text{ diss.} + 3\,KCl \text{ diss.} \ldots \quad +122^{Cal},1$$

On en déduit, en se basant sur les données connues et sur celles que j'établirai ultérieurement, relativement aux cyanurates,

$$3(C + Az + Cl) = C^3Az^3Cl^3 \text{ sol.} \ldots\ldots \quad +5^{Cal},1$$

Ce nombre coïncide remarquablement avec celui que l'on déduit de la chaleur de combustion ; on trouverait là, si le besoin en était, une éclatante preuve de l'exactitude

des méthodes et de la rigueur des déductions en usage dans la Thermochimie.

Signalons, avant de passer à l'action de l'ammoniaque, quelques conclusions importantes des nombres précédents.

1° Nous pouvons, en effet, établir l'équation complète de la réaction qui engendre le chlorure cyanurique et constater qu'elle est fortement exothermique, beaucoup plus que ne l'est la réaction correspondante donnant naissance au chlorure cyanique; on a, en effet,

$$3\,H\,Cy\ liq. + 6\,Cl\ gaz. = 3\,H\,Cl\ gaz. + Cy^3Cl^3\ sol.\ldots \quad +145^{Cal},7$$

et

$$3\,H\,Cy\ liq. + 6\,Cl\ gaz. = 3\,H\,Cl\ gaz. + 3\,Cy\,Cl\ liq.\ldots \quad +59^{Cal},7$$

Ceci rend compte des particularités observées : formation, puis disparition de CyCl qui passe à l'état de Cy^3Cl^3.

2° On a pu également obtenir le chlorure solide par la méthode générale de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide cyanurique (1); on a, en effet,

$$3\,PCl^5\ sol. + 2\,C^3Az^3O^3H^3 = 2\,POCl^3\ liq. + PO(OH)^3\ sol. + 3\,H\,Cl\ gaz. + 2\,Cy^3Cl^3\ sol.. \quad +12^{Cal},9$$

3° Comparons la chaleur de formation de l'acide cyanurique (2) $166^{Cal},4$ à celle du chlorure solide $+5^{Cal},2$; la différence $161^{Cal},2$ mesure le phénomène de la substitution de 3OH à 3Cl, soit pour chacune d'elles $+53^{Cal},7$; c'est le même nombre que pour le chlorure et l'acide phosphorique $POCl^3$ et $PO(OH)^3$: $54^{Cal},4$.

4° Mais ceci n'est qu'un cas particulier d'une remarque plus générale. Calculons la réaction

$$Cy^3Cl^3\ sol. + 3\,H^2O\ liq. = C^3Az^3O^3H^3\ sol. + 3\,H\,Cl\ gaz.;$$

---

(1) BEILSTEIN, *Annales de Liebig*, t. CXVI, p. 357.

(2) *Voir* le Tableau à la fin de ce travail.

nous la trouvons exothermique par $+ 20^{Cal},1$ soit $6^{Cal},7$ pour chaque fonction acide. Or cette même réaction appliquée aux chlorures d'acides, se changeant en acides, dégage environ 6^{Cal} pour chaque fonction acide. Le chlorure et l'acide cyanuriques ne s'écartent pas de cette règle.

On peut alors l'appliquer avec quelque vraisemblance aux chlorure et acide cyaniques, et ceci conduit à établir la chaleur de formation de l'acide cyanique liquide à partir de ses éléments. Ces considérations conduisent à la réaction suivante

$$C + Az + O + H = CAzOH \text{ liq} \ldots \quad +26^{Cal}$$

J'aurai encore l'occasion, dans la suite, d'établir, par des considérations toutes différentes, la chaleur de formation de l'acide cyanique liquide.

Action de l'ammoniaque sur Cy^3Cl^3. — Chlorocyanamide.

L'action de l'ammoniaque est différente de celle des alcalis fixes; au lieu de déterminer la formation de chlorure et de cyanurate ammoniacaux, elle donne un composé intermédiaire entre le chlorure et l'amide, terme final de la réaction.

Lorsqu'on laisse digérer à froid du Cy^3Cl^3 avec une solution ammoniacale, il finit par disparaître; une poudre blanche extrêmement peu soluble dans l'eau se dépose: c'est le cyanuramide monochloré ou chlorocyanamide de Liebig [1] $C^3Az^3(AzH^2)^2Cl$. J'avais espéré mettre à profit cette réaction en mesurant sa valeur thermique; cela m'eût permis, en supposant connue la chaleur de formation du cyanuramide monochloré, de déduire la chaleur de formation de Cy^3Cl^3, ou inversement, et, en tous cas,

(1) LIEBIG, *Annales de Liebig*, t. X, p. 43.

de contrôler l'une par l'autre trois déterminations différentes. J'ai dû y renoncer, car la réaction qui dure très longtemps (une heure pour $0^{gr},4$ de Cy^3Cl^3 dans 500^{cc} $AzH^3 = 2^{lit}$) échappe à toute mesure précise et ne conduit pas à un état final bien déterminé. On trouve dans la liqueur du cyanuramide et de l'acide cyanurique, et le précipité retient du chlorure non décomposé, même au bout de plusieurs heures; la consommation d'ammoniaque n'atteint jamais 6 molécules (formation de cyanuramide) et dépasse toujours 4 molécules (formation intégrale de chlorocyanamide); le phénomène thermique n'a jamais dépassé 55^{Cal} par molécule, et je montrerai, dans un instant, qu'il doit atteindre $81^{Cal},7$.

Malgré cet insuccès, j'ai entrepris l'étude du chlorocyanamide; voici les résultats obtenus. Le produit brut de la réaction, débarrassé du sel ammoniac qui l'accompagne, est dissous dans une grande quantité d'eau bouillante; à froid, il se dépose en fines aiguilles cristallines; c'est le chlorocyanamide pur :

$0^{gr},2289$ donne..... $0^{gr},2234$ de AgCl (Carius)

soit

Cl..... 24,14 pour 100 Théorie..... 24,39

J'ai mesuré la solubilité du corps dans l'eau par évaporation d'une solution saturée; à 15°, 1^{lit} d'eau dissout $0^{gr},626$, soit environ 240^{lit} pour une molécule.

La chaleur de combustion a été évaluée au moyen de la bombe calorimétrique, par trois expériences suffisamment concordantes :

Substance.	Camphre.	Chaleur de combustion de 1^{gr}.
0,501	0,3780	2733,8
0,6116	0,3248	2782,9
0,5636	0,3694	2758,1
	Moyenne.....	2758,2

	Volume constant.	Pression constante.
Chaleur de combustion moléculaire...	401,3	$400^{Cal},3$
Chaleur de formation.....	»	$25^{Cal},6$

J'arrive ainsi au résultat annoncé plus haut; la réaction génératrice du cyanuramide monochloré dégage $81^{Cal},7$ par molécule; on a en effet

$$C^3Az^3Cl^3 \text{ sol.} + 4\,AzH^3 \text{ diss.} = 2\,AzH^4Cl \text{ diss.} + C^3Az^5H^4Cl \text{ sol.}... \quad +81^{Cal},7.$$

J'établirai, dans la suite, que la chaleur de formation du cyanuramide solide $C^3Az^6H^6$ à partir des éléments est $+21^{Cal},9$; on voit dès lors que la réaction qui engendrerait le cyanuramide à partir de Cy^3Cl^3 et d'ammoniaque dégage par molécule $172^{Cal},1$; en effet

$$C^3Az^3Cl^3 \text{ sol.} + 6\,AzH^3 \text{ diss.} = 3\,AzH^4Cl \text{ diss.} + C^3Az^6H^6.... \quad +172^{Cal},1.$$

Cette réaction est plus exothermique que la précédente; il y a donc lieu de s'étonner de la formation du chlorocyanamide, qui ne correspond pas au dégagement maximum de chaleur. Cette objection est facilement levée, si l'on remarque que des deux corps envisagés l'un est insoluble, l'autre soluble. Le chlorocyanamide insoluble, terme intermédiaire entre le chlorure et l'amide cyanuriques, se dépose au fur et à mesure de sa production et élimine ainsi du champ de la réaction la quantité correspondante de Cy^3Cl^3. La formation d'une petite quantité de mélamine (cyanuramide) justifie cette explication et tend à prouver que dans la réaction qui nous occupe le déplacement des atomes de Cl est successif. Voici d'autres faits qui conduisent à la même conclusion. Si l'on chauffe en tube scellé à 150° du Cy^3Cl^3 et de l'ammoniaque, on n'obtient que du cyanuramide parfaitement cristallisé : $0^{gr},3723$ de Cy^3Cl^3 a été chauffé pendant trois heures avec quelques

centimètres cubes d'ammoniaque concentrée. L'évaporation du liquide donne $0^{gr},5815$ de produit solide; celui-ci redissous à nouveau et précipité par l'AzO^3Ag donne $0^{gr},8610$ de AgCl. S'il s'était formé du chlorocyanamide, l'évaporation des eaux-mères eût donné $0^{gr},5093$ et $0^{gr},577$ d'AgCl; les nombres correspondants pour le cyanuramide sont $0^{gr},5782$ et $0^{gr},8674$.

D'ailleurs, les cristaux formés dans cette expérience présentent les réactions de la mélamine, qui provient de la transformation intégrale du Cy^3Cl^3.

Le chlorocyanamide, chauffé de la même façon, se transforme également en mélamine.

Comme conclusion à ces expériences, on pouvait espérer préparer le cyanuramide bichloré $C^3Az^3(AzH^2)Cl^2$ qui est le premier terme possible de l'action de l'AzH^3 sur Cy^3Cl^3; en n'offrant à ce dernier que juste 2 molécules d'ammoniaque ou moins encore, je n'ai pas réussi à obtenir le corps cherché; suivant les conditions, on a du chlorocyanamide ou du cyanuramide. Il résulte de ceci que la formation du chlorocyanamide est accidentelle, et attribuable à son insolubilité qui le met à l'abri d'une réaction consécutive.

Faisons, en terminant, un rapprochement entre les corps que nous venons d'étudier et les corps analogues de séries différentes. La différence entre les chaleurs de combustion du chlorure cyanurique ($292^{Cal},4$) et du chlorocyanamide ($400^{Cal},3$) pris dans leur état actuel mesure l'effet thermique relatif à la substitution de 2 atomes de Cl par deux groupes AzH^2. La moitié de ce nombre, soit $53^{Cal},9$ est sensiblement égale au nombre correspondant dans la série acétique.

Les chaleurs de combustion sont en effet :

État actuel	Chlorure acétique. $232^{Cal},3$	Différence..	$50^{Cal},4$
	Amide acétique... $282^{Cal},7$		

Peut-être est-il permis d'en conclure que le chlorocyanamide contient effectivement deux groupes AzH^2 et aurait pour formule

$$C^3Az^3(AzH^2)^2Cl.$$

Il faut toutefois remarquer qu'il ne saurait y avoir de rapport entre le mode d'attache sur les atomes voisins, du groupe AzH^2 de l'acétamide et de ceux du cyanuramide monochloré.

Revenons maintenant à l'action de Cy^3Cl^3 sur l'eau: tandis que le chlorure cyanique est instantanément décomposé, son polymère résiste très énergiquement: les deux phénomènes rapportés à $61^{Br},5$ de chacun des corps se chiffrent, en effet, par un dégagement de chaleur de

$$+61^{Cal},5 \text{ pour le chlorure cyanique,}$$
$$+22^{Cal},7 \text{ pour le chlorure cyanurique,}$$

ce qui est conforme aux faits observés.

J'ai pu, en dissolvant ce dernier corps dans l'eau bouillante, le reproduire cristallisé, quoique partiellement altéré. La solution mère continue pendant longtemps à contenir du Cy^3Cl^3 non décomposé. A l'aide d'une réaction que j'ai découverte, j'ai pu en constater la présence jusqu'au quinzième jour après la dissolution. L'état final de cette réaction est la transformation de Cy^3Cl^3 en acide cyanurique et HCl; j'aurai l'occasion d'y revenir en étudiant l'acide cyanurique, et de montrer que le corps ainsi obtenu est identique à celui que l'on obtient par l'action du Cl sur l'urée. Le chlorure cyanurique est donc suffisamment stable en présence de l'eau. Néanmoins, il faut ajouter que les vapeurs de ces corps réagissent très rapidement: il m'est arrivé, après avoir enfermé du Cy^3Cl^3 dans un tube incomplètement séché, de le voir éclater au moindre choc sous la pression développée intérieurement par la production d'acide chlorhydrique. C'est la principale cause d'altération du Cy^3Cl^3, celle à laquelle j'ai dû mes échecs

dans ma première série de déterminations de la chaleur de combustion de ce corps.

CHAPITRE II.

ÉTHERS ISOCYANIQUES ET ISOCYANURIQUES.

Ces deux séries de corps ont été découvertes simultanément par Wurtz en étudiant l'action des éthers sulfuriques sur le cyanate de potassium. C'est par ce procédé que je les ai préparés; conformément aux indications de l'auteur (1), il paraît indispensable d'employer du cyanate récemment préparé et de n'utiliser que des matières premières absolument exemptes d'eau; cette seconde condition se comprend d'elle-même par ce que l'on sait de l'action décomposante de l'eau sur les éthers que l'on cherche à obtenir. Quant à la première, elle s'explique assez difficilement, à moins d'admettre que le cyanate de potassium subit peu à peu une transformation qu'il serait utile de mettre en lumière; c'est un point que j'espère élucider. Quoi qu'il en soit, quand on se place dans les conditions les plus avantageuses, le rendement est toujours très faible : 100^{gr} de CAzOK, chauffés avec 200^{gr} d'éthylsulfate de sodium, donnent 21^{gr} (théorie : 87^{gr}) de produits volatils à la température de réaction. La rectification de ce liquide ne laisse que 12^{gr} d'isocyanate d'éthyle pur; le reste s'est polymérisé. Le rendement est donc de 15 pour 100 au plus du rendement théorique; et il est plus faible encore pour l'isocyanate de méthyle.

Les isocyanates, obtenus comme je viens de le dire, sont rectifiés jusqu'à ébullition à température constante, puis analysés : l'Az y est dosé par la méthode de la chaux sodée; j'indiquerai tout à l'heure les résultats obtenus. Ces corps brûlent très bien dans la bombe calorimétrique; néanmoins, la détermination de leur chaleur de combus-

(1) WURTZ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XLII, p. 43.

tion a été assez laborieuse, à cause de la nécessité absolue d'éviter une vaporisation partielle des liquides employés. La moindre trace de vapeur fausse complètement les résultats, par suite d'abord de l'indécision qui en résulte sur l'état initial, et en raison surtout de la décomposition que ces vapeurs subissent sous l'influence de l'eau que l'on est obligé d'introduire dans la bombe. On arrive à éviter ces graves inconvénients en employant des ampoules de coton-poudre très épaisses, à fond de platine; celles-ci sont d'une étanchéité absolue si l'on a soin d'éviter le contact du coton-poudre avec les éthers isocyaniques qui le dissolvent. On est d'ailleurs averti de l'efficacité des précautions employées, car la moindre fuite se révèle par l'odeur insupportable de ces composés. J'ai pu maintenir ces ampoules dans une enceinte fermée pendant plus d'un quart d'heure, temps nécessaire aux opérations préliminaires d'une combustion, sans que l'atmosphère de l'enceinte présentât la moindre odeur. Voici maintenant les détails relatifs à chacun des deux éthers étudiés : méthyl et éthylisocyaniques.

Éther méthylisocyanique : $O = C = Az - CH^3$.

Liquide incolore, bouillant à 40° et se polymérisant avec une extrême facilité; le liquide contient d'abord quelques aiguilles soyeuses qui augmentent peu à peu et qui, au bout d'une journée, l'envahissent complètement. La polymérisation se fait également bien, quoique plus lentement, par l'intermédiaire des vapeurs; j'ai observé sur le bouchon de liège qui fermait un flacon une sublimation de fines aiguilles soyeuses ayant le point de fusion du composé tricondensé : 175°. Il était indispensable, vu cette grande instabilité, de prendre toutes les précautions propres à éviter les causes d'erreur dues à la formation possible d'isocyanurate, lequel composé eût pu rester dissous

dans le liquide générateur; je crois m'être affranchi de cette erreur en faisant immédiatement précéder mes déterminations calorimétriques d'une rectification, et en m'assurant, par une autre distillation, qu'il n'y avait pas eu polymérisation dans l'intervalle. Voici les analyses du produit dont je me suis servi :

		Azote pour 100.	
Substance.	Azote.	Trouvé.	Calculé.
0,0973.....	0,02405	24,72	24,56
0,1607.....	0,03955	24,6	»

et le détail des déterminations calorimétriques

Substance.	Chaleur de combustion de 1gr.
	cal
0,7303	4718,1
0,4579	4732,3
0,9620	4705,4
Moyenne...	4718,6

Dans une première série d'expériences où je m'étais insuffisamment préoccupé d'éviter les fuites, j'avais été conduit à la moyenne 4220^{cal}, notablement différente de la précédente; on voit combien il importe de manier avec soin la bombe calorimétrique et quelle précision elle peut alors donner. J'adopte évidemment la moyenne 4718,6 d'où l'on déduit les résultats suivants :

	Volume constant.	Pression constante.
Chaleur de combustion moléculaire..	$268^{Cal},9$	$269^{Cal},3$
Chaleur de formation moléculaire....	»	$+22^{Cal},8$

Éther éthylisocyanique : $O=C=Az-CH^2-CH^3$. — Liquide incolore, bouillant à 60°; corps beaucoup plus stable que le précédent; un échantillon rectifié une pre-

mière fois, il y a environ six mois, l'a été depuis à plusieurs reprises; il n'a jamais laissé de résidu, et il ne manifeste, encore maintenant, aucune trace de polymérisation ni par le liquide, ni par la vapeur.

Voici l'analyse de ce corps :

		Azote pour 100	
Substance.	Az.	Trouvé.	Théorie.
$0^{gr},2477$	0,0483	19,5	19,71
$0^{gr},1022$	0,0202	19,75	»

Voici maintenant le résultat des combustions calorimétriques :

Substance.	Chaleur de combustion de 1^{gr}.
0,3552	5980,92
0,6661	5975,23
0,6033	5970,8
Moyenne.....	5975,6

d'où l'on déduit :

	Volume constant.	Pression constante.
Chaleur de combustion moléculaire..	$424^{Cal},2$	$424^{Cal},4$
Chaleur de formation moléculaire...	»	$+31^{Cal}$

Si l'on compare les chaleurs de combustion des deux composés que je viens d'étudier, on trouve entre elles la différence $155^{Cal},1$; or, il est établi que l'introduction d'un CH^3 à la place d'un H lié au C augmente la chaleur de combustion de 154^{Cal} à 155^{Cal}; il en résulte donc que les deux éthers envisagés sont des homologues réguliers et que les radicaux alcooliques, primitivement fixés sur l'acide sulfurique, se sont intégralement transportés sur l'acide isocyanique.

Les deux éthers étudiés sont des composés isocyaniques; on sait, en effet, que leur décomposition par l'eau

donne de l'acide carbonique et une ammoniaque composée ; il est dès lors naturel d'admettre qu'ils dérivent d'un acide isocyanique ayant pour formule $O=C=Az-H$, plus exactement du carbimide ; et c'est ce que l'on admet généralement. Ce point étant acquis, on peut calculer la chaleur de formation à l'état liquide de ce carbimide hypothétique ou non ; en effet, ce corps n'a comme H remplaçable qu'un atome fixé sur l'azote ; et l'on a démontré (1) que, si l'on remplace un tel H par un CH^3, la chaleur de combustion se trouve augmentée de 165^{Cal} ; c'est ici le cas. Et l'éther méthylisocyanique étant liquide, la chaleur de combustion de son acide générateur liquide sera $269^{Cal},5 - 165^{Cal} = 104^{Cal},3$; ce qui lui assigne pour chaleur de formation, à partir des éléments, le nombre $+ 24^{Cal},3$.

Je rappelle que j'ai établi primitivement (p. 10) que la chaleur de formation de l'acide cyanique est $+ 26^{Cal}$. Eu égard aux considérations très différentes qui ont servi à établir ces deux nombres, on peut les considérer comme identiques. C'est d'ailleurs là un point intéressant sur lequel je reviendrai à propos de l'acide cyanique.

Éthers isocyanuriques.

Les éthers isocyanuriques, que je vais étudier maintenant, se forment toujours en même temps que les éthers isocyaniques, presque toujours en plus grande quantité que ces derniers, et il n'est pas douteux qu'ils proviennent de la polymérisation des composés à molécule simple. Pour m'en assurer complètement, j'ai comparé le produit de la polymérisation directe au produit formé pendant cette réaction : il y a entre eux identité parfaite à tous égards.

(1) MATIGNON, Thèse, p. 168 et suiv.

Pour obtenir les éthers isocyanuriques, on recueille et l'on pulvérise le résidu de la préparation des composés cyaniques, et on l'épuise à l'alcool; le sel minéral est insoluble; le composé organique très soluble, au contraire, est extrait du mélange. Il suffit alors de plusieurs cristallisations successives pour obtenir, en très beaux cristaux, les corps cherchés, mais les rendements sont toujours faibles (10 à 15 pour 100 de la théorie). Ces corps brûlent dans la bombe avec une extrême facilité; une seule précaution m'a paru indispensable : c'est de ne pas mettre la pastille en contact avec la spirale de fer, car il y a fusion et l'inflammation ne se produit pas; j'ai mis, entre la spirale et le corps à brûler, quelques milligrammes de coton-poudre qui brûle et enflamme le corps voisin.

Éther triméthylisocyanurique. — Ce corps est en cristaux blancs assez volumineux, fondant à 175°. Leur teneur en Az, évaluée par la méthode de la chaux sodée, s'élève à 24,75 et 24,77 pour 100.

	Azote.	Azote Pour 100.	Théorie.
0,1705 a donné.....	0,04221	24,75	24,56
0,2252 a donné.....	0,05579	24,77	»

Les mesures calorimétriques, effectuées sur un échantillon remarquablement pur, ont conduit à des résultats très concordants :

Substance.	Chaleur de combustion de 1^{gr}.
0,7747	4116,22
0,6830	4115,82
0,6348	4122,78
Moyenne.....	4118,27

d'où l'on déduit :

	Volume constant.	Pression constante.
Chaleur de combustion moléculaire.	$704^{Cal},22$	$703^{Cal},8$
Chaleur de formation moléculaire..	»	$172^{Cal},5$

Éther triéthylisocyanurique. — Corps solide formé de jolis cristaux d'aspect soyeux, fondant à 95°; ce point de fusion est celui que Würtz donne dans son Mémoire; c'est donc à tort qu'il a été contesté par Limpricht et Habich qui avaient indiqué 85°. J'ai vérifié la pureté de ce corps en y dosant l'azote (méthode de la chaux sodée) :

	Azote.	Azote pour 100.	Théorie.
$0^{gr},2633$ donne.....	0,0520	19,75	19,71

La combustion calorimétrique conduit, comme précédemment, à des résultats très concordants, que voici :

Substance.	Chaleur de combustion de 1gr.
0,4817	5491,47
0,6151	5476,96
0,5945	5479,87
Moyenne.....	5482,8

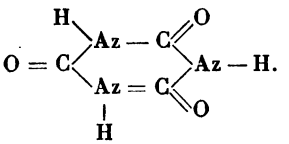
d'où l'on déduit :

	Volume constant.	Pression constante.
Chaleur de combustion moléculaire.	$1167^{Cal},83$	$1168^{Cal},27$
Chaleur de formation moléculaire...	»	$197^{Cal},9$

Si l'on compare les chaleurs de formation à pression constante des deux éthers que je viens d'étudier, la différence entre ces deux nombres est $464^{Cal},5 = 154^{Cal},8 \times 3$.

On retrouve ici le nombre relatif aux substitutions méthylées liées au C; il en résulte donc que les deux corps étudiés sont deux homologues réguliers, comme leurs générateurs; le fait de la polymérisation n'a pas altéré l'intégrité des radicaux alcooliques.

J'établirai, dans la suite de ce travail, que l'acide cyanurique a pour chaleur de combustion 220^{Cal}; la différence entre ce nombre et celui qui représente la chaleur de combustion de l'éther triméthylisocyanurique est $483^{Cal},8$. Le tiers de ce nombre, $161^{Cal},3$, dépasse notablement, et bien au delà des erreurs expérimentales, le nombre 155^{Cal} qui mesure l'augmentation de la chaleur de combustion entre deux homologues réguliers consécutifs : les $3CH^3$ ne sont donc pas liés directement aux trois atomes de carbone de l'acide. Le chiffre $161^{Cal},3$ se rapproche, au contraire, très sensiblement du nombre 164^{Cal} à 165^{Cal} relatif aux substitutions méthylées liées à l'azote; ceci constitue un argument très sérieux en faveur de l'existence de ces substitutions. La formule de constitution de l'acide cyanurique serait donc celle d'un tricarbimide, capable de porter des substitutions, seulement par ses atomes d'azote :



C'est là un point très important sur lequel j'aurai l'occasion de revenir, particulièrement à propos de l'étude de l'acide cyanurique et de sa décomposition à froid sous l'influence des alcalis concentrés, laquelle s'accorde très bien avec cette formule.

CHAPITRE III.

ACIDE CYANIQUE. ACIDE CYANURIQUE. LEURS DÉRIVÉS MÉTALLIQUES. CYAMÉLIDE.

Acide cyanique et ses sels.

Je n'ai pas fait de mesures directes sur l'acide cyanique; la très grande instabilité de ce corps m'a paru incompatible avec la nécessité de vérifier la pureté des échantillons que j'aurais eus en main; de plus, il eût été difficile d'effectuer, avec ce corps, des mesures aussi précises qu'en exigent aujourd'hui les recherches calorimétriques. Heureusement, cette lacune semble comblée, d'une part, par l'application à des cas bien nets de considérations théoriques bien établies, lesquelles donnent la chaleur de formation de l'acide cyanique liquide; d'autre part, par les expériences directes de M. Berthelot, qui conduisent à la connaissance de la chaleur de formation à l'état dissous.

Je rappelle brièvement ces expériences : on décompose le cyanate de potassium pur par l'acide acétique, dans le calorimètre; le phénomène se divise en deux phases dont la première correspond au simple déplacement de l'acide cyanique par l'acide acétique; la chaleur de neutralisation est déduite de cette expérience, soit $12^{Cal},2$; il en résulte la chaleur de formation à l'état dissous. Ce nombre $12^{Cal},2$, base de ces déductions, est contrôlé par l'expérience suivante : une solution de cyanate de potassium est indifférente à l'action de l'acide borique dissous (dont la chaleur propre de neutralisation est $11^{Cal},6$). De ces expériences, M. Berthelot déduit les deux équations thermiques suivantes :

$$CAzOH\ \text{diss.} + KOH\ \text{diss.} = CAzOK\ \text{diss.} + H^2O\ \text{liq.} \quad + 12^{Cal},2$$

puis, en se basant sur la chaleur de formation du cyanate

de potassium, à partir des éléments,

$$C + Az + O + H = CAzOH \text{ diss.} \ldots\ldots\ldots + 37^{Cal},0 \text{ environ.}$$

Je rappelle maintenant les considérations qui me sont personnelles et dont quelques-unes ont été exposées plus haut :

α. Chaleur de formation à l'état liquide de l'acide cyanique, déduite de l'étude du CAzCl, du $C^3Az^3Cl^3$, et du phénomène thermique qui accompagne le remplacement d'un Cl par un hydroxyle :

$$+ 26^{Cal}.$$

Naturellement, ce nombre se rapporterait à un acide cyanique qui aurait un groupe OH : l'acide normal ; sa formule de constitution serait donc

$$Az \equiv C - (OH).$$

β. Chaleur de formation, sous le même état, déduite de l'étude des éthers isocyaniques, et de l'influence des substitutions méthylées liées à l'Az, sur la chaleur de combustion :

$$24^{Cal},5 ;$$

ce nombre se rapporterait au carbimide ou acide isocyanique $O = C = Az - H$.

γ. Chaleur de formation, sous le même état, déduite de l'éthérification méthylique (substitution d'un CH^3 à l'H d'un OH), laquelle abaisse la chaleur de formation d'environ 2^{Cal}, ce qui donne $22^{Cal},8 + 2^{Cal}$, soit

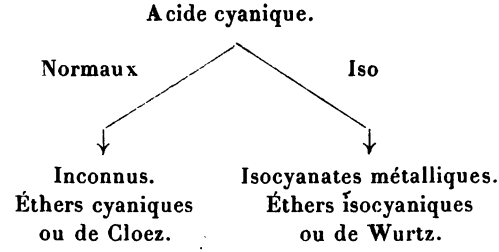
$$24^{Cal},8$$

se rapportant à l'acide normal $Az \equiv C - (OH)$.

Il est impossible de n'être pas frappé de l'extrême voisinage de ces trois nombres obtenus par des considérations très différentes, également justifiées; et l'on peut en

conclure que cela correspond à l'existence d'un seul acide cyanique (1).

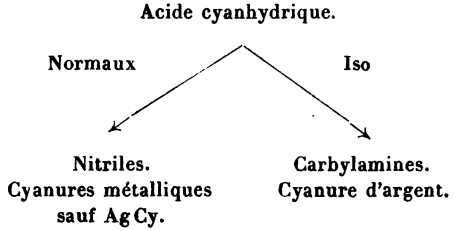
Autrement dit, il semble qu'il n'y ait pas un acide cyanique normal et un acide isocyanique; il n'y aurait qu'un unique acide cyanique, dont il ne paraît pas possible d'établir, avec certitude, une formule de constitution. Ou, si l'on veut me permettre la comparaison, l'acide cyanique serait, au point de croisement de deux directions, prêt à s'orienter indifféremment suivant l'une ou suivant l'autre, selon les influences, en donnant deux séries de composés isomères différents : les cyanates normaux et les isocyanates.



Je prendrai la moyenne des trois nombres précé-

(1) Ce fait n'est pas isolé; la série du cyanogène nous en fournit un autre exemple : l'acide cyanhydrique.

M. Gauthier (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVII, p. 203) a, en effet, démontré qu'il n'y a qu'un seul acide cyanhydrique, terme initial commun aux deux séries isomères des nitriles et des carbylamines. On peut, à ce propos, faire ici un schéma analogue au précédent :



dents et je résumerai les données relatives à l'acide cyanique par le Tableau suivant :

C diam. + Az + O + H = CAzOH liquide....	+ $25^{Cal},1$
C diam. + Az + O + H = CAzOH dissous....	+ $37^{Cal},0$
Chaleur de dissolution de l'acide liquide.....	+ $11^{Cal},9$
Chaleur de neutralisation de l'acide dissous...	+ $12^{Cal},2$

L'étude du cyanate de potassium a été faite par M. Berthelot qui a déduit de ses expériences les résultats suivants :

C + Az + O + K = CAzOK solide.....	+ $102^{Cal},3$
C + Az + O + K = CAzOK dissous.....	+ $97^{Cal},1$

J'ai complété ces données par l'étude thermique des sels de sodium, d'argent et de baryum; j'avais en vue la comparaison de ces corps avec les composés cyanuriques correspondants et j'y reviendrai dans la suite.

Cyanate de sodium. — Ce sel a été préparé comme le sel correspondant de K : oxydation par le MnO^2 du ferrocyanure de sodium. Le sel obtenu, cristallisé dans l'alcool, séché à l'étuve à 110°, est parfaitement blanc, inodore. Il est pur, comme le montrent les analyses suivantes :

Substance employée.	SO^4Na^2.	Na pour 100.	Théorie.
0,1464	0,1586	35,08	35,30
0,3650	0,3962	35,10	»

La chaleur de dissolution dans l'eau du cyanate de sodium, mesurée à la température de 13° environ, est indépendante de la dilution, dans les conditions extrêmes de 1 molécule dans 20^{lit} et 1 molécule dans 50^{lit} d'eau; le nombre $-4^{Cal},81$, que j'adopte pour mesurer le phénomène, est la moyenne entre les suivants :

	$-4^{Cal},77$	$-4^{Cal},85$	$-4^{Cal},81$	$-4^{Cal},81$
1 molécule dans....	20^{lit}	25^{lit}	30^{lit}	50^{lit}

La mesure de la chaleur de formation se déduit de la décomposition, par un acide fort, du sel étudié : il se produit de l'acide carbonique dissous et les sels de Na et d'AzH^3 de l'acide employé; j'ai pris soin de vérifier, par l'abaissement du titre acide de la liqueur, que la décomposition se fait intégralement dans le sens indiqué.

Voici un premier groupe d'expériences, faites avec HCl, à la dilution de 1^{gr} pour 800^{cc}; en quelques minutes, le cyanate introduit à l'état solide a disparu et l'expérience est terminée :

Substance.		Cal	
0,9681	dans 800^{cc} HCl au $\frac{1}{2}$ dégage	+ 24,2	par molécule.
1,0116		+ 23,91	
1,0207		+ 24,07	
	Moyenne.....	+ 24,06	

Voici maintenant l'abaissement du titre acide, constaté au méthylorange, dans les expériences I et II :

		Théorie.
Acide neutralisé	58^{cc},9.....	59^{cc},53
	62^{cc},12.....	62^{cc},2

Avec AzO^3H, les résultats sont aussi concordants; la réaction, faite à la même dilution, conduit à un dégagement de + 23^{Cal},53 : moyenne entre 23,3 et 23,76.

En s'appuyant sur les données connues, les deux réactions que nous venons d'établir

$$CAzONa\ sol. + HCl\ diss. = NaCl\ diss. + AzH^4Cl\ diss. + CO^2\ diss. \ldots\ldots + 24^{Cal},06$$
$$CAzONa\ sol. + AO^3H\ diss. = AzO^2Na\ diss. + AzH^4AzO^3\ diss. + CO^2\ diss. \ldots + 23^{Cal},53$$

conduisent aux résultats suivants :

$$C + Az + O + Na = CAzONa\ sol. \ldots\ldots + 102^{Cal},25$$
$$C + Az + O + Na = CAzONa\ sol. \ldots\ldots + 103^{Cal}$$

Ces deux nombres montrent, une fois de plus, par leur concordance, sur quelles bases solides sont établis les raisonnements thermochimiques et avec quelle précision sont connues des données fondamentales très différentes; j'adopte la moyenne $102^{Cal},6$ comme chaleur de formation :

$$C + Az + O + Na = CAzONa\ sol..... + 102^{Cal},6$$
$$C + Az + O + Na = CAzONa\ diss..... + 97^{Cal},8$$

Remarquons que ces résultats sont extrêmement voisins de ceux que j'ai indiqués plus haut pour le sel de potassium.

Cyanate d'argent.

Quand on ajoute à une solution de cyanate de potassium de l'azotate d'argent dissous, il se fait un précipité blanc amorphe de cyanate d'argent; en isolant ce précipité et en le séchant à 80°-90°, on obtient un corps grisâtre qui n'a pas tout à fait la teneur en Ag voulue. Pour avoir le CAzOAg à l'état pur, j'avais espéré profiter de la décomposition du cyanate d'argent ammoniacal, que l'on peut obtenir très facilement à l'état de cristaux $CAzOAg, AzH^3$. Ces cristaux, chauffés doucement à 30°-40°, perdent, en effet, leur ammoniac, et leur teneur en Ag, qui était, au début, 64,92 pour 100, s'élève peu à peu et se fixe au voisinage de 72 pour 100 (valeur théorique pour CAzOAg); mais les résultats des dosages varient entre 71,2 et 72,2, et le produit ainsi obtenu n'est pas pur; entièrement soluble dans AzO^3H, il n'est pas intégralement transformé en AgCl par un chlorure métallique; le précipité obtenu dans cette réaction abandonne une notable quantité d'argent à l'acide azotique. J'ai dû revenir à la première méthode, qui m'a permis, en séchant avec précaution le précipité, d'avoir le CAzOAg pur. Je me suis d'abord assuré que le précipité blanc, obtenu

comme je l'ai dit plus haut, est du cyanate d'argent pur; à cet effet, on traite $0^{gr},2$ de CAzOK dissous par une solution titrée d'azotate d'argent en excès; le précipité est recueilli sur filtre, séché, puis calciné; dans ces conditions, il reste de l'argent métallique; le poids obtenu est $0^{gr},2652$ (théorie : 0,2666). De plus, les eaux-mères de la filtration sont précipitées par l'HCl, et la quantité d'AgCl formé correspond exactement à l'excès de sel d'argent mis en œuvre. Le cyanate de potassium est donc intégralement transformé par l'AzO^3Ag en cyanate d'argent insoluble : on peut même obtenir ce corps pur et sec; il suffit, après avoir lavé le précipité, de le sécher très lentement vers 30°. Le corps blanc ainsi obtenu, que la lumière altère à la longue (en lui donnant une légère teinte grise), contient la quantité théorique d'Ag pour la formule CAzOAg, soit 72 pour 100 :

				Ag pour 100.
Dosages par calcination :	0,5586	donne	0,4022 d'Ag	72,0
» »	0,1509	»	0,1082 »	71,7
» par voie humide :	0,2072	»	0,1494 »	72,1
» »	0,4388	»	0,3160 »	72,01

J'ai mesuré alors la chaleur de formation du cyanate d'argent, en répétant sa préparation dans le calorimètre; le phénomène thermique, rapporté à la molécule, s'élève à $+ 13^{Cal},46$, moyenne entre les nombres $13^{Cal},38$, $13^{Cal},45$, $13^{Cal},55$ résultant des trois expériences où je me suis mis à l'abri des causes d'erreur possibles en m'assurant, en particulier, par le réactif Nessler, que la liqueur ne contient, à aucun moment, de l'ammoniaque. On a donc

$$CAzOK\ diss. + AzO^3Ag\ diss. = AzO^3K\ diss. + CAzOAg\ sol. \ldots\ldots + 13^{Cal},46$$

d'où l'on déduit

$$C + Az + O + Ag = CAzOAg\ sol. \ldots\ldots + 23^{Cal},06$$

L'échantillon de CAzOAg, obtenu comme je l'ai dit tout à l'heure, m'a servi à contrôler cette détermination : il a été décomposé dans le calorimètre par une solution d'un chlorure alcalin; on constate que les eaux ne contiennent pas trace d'ammoniaque et que le précipité, formé immédiatement, n'abandonne pas à l'acide azotique, même bouillant, la moindre trace d'argent; sous ces conditions, qui se trouvent remplies, le dégagement de chaleur $+ 2^{Cal},4$ correspond à l'échange intégral des bases par l'acide cyanique et l'HCl. Il conduit, dès lors, au résultat cherché

$$C + Az + O + Ag = CAzOAg\ sol\ldots\ldots + 22^{Cal},7$$

Un autre contrôle est obtenu par la décomposition du cyanate d'argent par un acide fort : AzO^3H ou HCl, et les nombres ainsi obtenus conduisent à la moyenne que j'adopterai : $+ 22^{Cal},9$:

$$C + Az + O + Ag = CAzOAg\ sol\ldots\ldots + 22^{Cal},9$$

Cyanate de baryum.

J'ai obtenu ce corps en ajoutant à une solution alcoolique aqueuse de $BaCl^2$ une solution alcoolique de cyanate de potassium; le précipité, recueilli et séché, contient 62,05 pour 100 de Ba (théorie 61,99 pour 100). 1^{gr} de cyanate de Ba a donné $1^{gr},0557$ de SO^4Ba. La chaleur de formation a été évaluée en décomposant par un acide le cyanate de baryum pur préalablement dissous dans l'eau (1 mol = 26^{lit}). Avec l'AzO^3H, le dégagement de chaleur rapporté à la molécule est de $+31^{Cal},6$; avec SO^4H^2, il s'élève à $+45^{Cal},9$; dans ces expériences, j'ai eu soin, en opérant en solution suffisamment diluée, d'éviter le dégagement de l'acide carbonique formé par la décomposition de l'acide cyanique.

J'ai mesuré la chaleur de dissolution du sel étudié, soit directement (1 mol = 30^{lit}), soit en décomposant par l'a-

cide sulfurique le sel solide. Dans le premier cas, le phénomène rapporté à la molécule absorbe -15^{Cal}, et, dans le deuxième cas, dégage $+31^{Cal}$. On peut calculer, à l'aide de ces données, les constantes thermiques du cyanate de Ba

$C^2 + Az^2 + O^2 + Ba = (CAzO)^2Ba$ sol.	x (1) $+98^{Cal}$
$C^2 + Az^2 + O^2 + Ba = (CAzO)^2Ba$ diss.	$x + 83^{Cal},1$
Chaleur de dissolution de $C^2Az^2O^2Ba$	$-14^{Cal},9$

Acide cyanurique et ses sels.

Découvert par Scheele, l'acide cyanurique a donné lieu à de nombreux travaux, qui ont mis en lumière les multiples circonstances dans lesquelles il se forme et établi sa nature d'acide tribasique. Mais on ne connaissait, à son égard, aucune donnée thermochimique certaine; sa chaleur de formation est cependant une donnée importante, à cause des rapports de ce corps avec le cyanogène, l'acide cyanique, les amides, etc., et sa chaleur de neutralisation promettait des rapprochements intéressants avec celle des autres acides polybasiques connus.

J'ai préparé ce corps par la méthode de Würtz : un courant de chlore sec est dirigé dans de l'urée maintenue en fusion, et y provoque un dégagement d'azote ainsi que la formation simultanée de sel ammoniac et d'acide cyanurique, d'après l'équation

$$12\,CO(AzH^2)^2 + 9\,Cl = 9\,AzH^4Cl + 3\,Az + 4(CO\,AzH)^3.$$

La masse s'épaissit peu à peu, et cela nécessite une rigoureuse surveillanee de la réaction, qui dure environ une heure. On obtient une masse solide qu'on lave à l'eau froide pour enlever l'urée et le sel ammoniac. Il reste l'acide cyanurique qu'on fait cristalliser.

Par ce procédé, on perd une notable portion du produit formé, car il est assez soluble pour être entraîné par

(1) Cette quantité x est définie par $Ba + O = BaO$ sol. $+ x$.

les eaux de lavage; voici alors comment j'opérais. Le produit brut est dissous dans l'eau bouillante, qu'on laisse ensuite refroidir; elle se sature d'AzH^4Cl et l'acide cyanurique cristallise. Les eaux-mères précipitent abondamment par le sulfate de cuivre ammoniacal en donnant le cyanurate cupro-ammoniacal violet, caractéristique de l'acide étudié. De ce composé, qui est cristallin, on régénère facilement, au moyen de l'acide azotique bouillant, l'acide cyanurique qu'on obtient ainsi sous forme d'aiguilles soyeuses : c'est l'acide cyanurique anhydre cristallisé. Il suffit d'ailleurs d'une ou de deux cristallisations pour purifier complètement le produit déposé des eaux-mères; dans l'eau, on obtient un hydrate

$$C^3Az^3O^3H^3.2H^2O,$$

qui perd toute son eau à 100°. La méthode que j'emploie augmente sensiblement le rendement : à partir de 1^{kg} d'urée, on recueille 400^{gr} d'acide anhydre provenant d'épuisements, puis 200^{gr} de sel cupro-ammoniacal pouvant régénérer 110^{gr} d'acide cyanurique. Le rendement total n'est encore que 70 pour 100 environ de la théorie; mais il faut remarquer que l'empâtement de la masse soustrait une partie de l'urée à l'action du Cl et que, si l'on chauffe davantage, l'urée se décompose suivant d'autres réactions (1). Par l'une ou l'autre de ces méthodes, on obtient des produits tout à fait purs; en voici l'analyse :

Matière employée.	CO^2.	H^2O.	C et H en centièmes.	
0,2513	0,2564	0,0542	27,81	2,39
0,2551	0,2603	0,0529	27,83	2,302

(1) On sait, en effet, d'après les travaux de Laurent et Gerhardt (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XIX, p. 94), qu'il se forme dans cette réaction de l'ammélide $C^3Az^4O^2H^4$ et de l'ammélide $C^3Az^5OH^5$.

J'ai isolé et purifié ces corps; leur étude fera l'objet d'une publication ultérieure.

pour l'acide obtenu directement par épuisement et cristallisations; et

Matière employée.	CO^2.	H^2O.	C et H en centièmes.	
0,2522	0,2574	0,0571	27,83	2,51

pour l'acide régénéré du sel cupro-ammoniacal. Les nombres théoriques pour $C^3Az^3O^3H^3$ sont

C pour 100..... 27,90 H pour 100..... 2,32

L'azote y a été dosé par la méthode de Dumas; voici les résultats obtenus :

	I.	II.	Théoric.
Substance employée..	0,1242	0,1497	
Azote	34,6	41,85	
H et t.....	746,5 et 5°,75	749,3 et 11°	
Azote pour 100.....	32,70	32,67	32,55

Les différents auteurs qui se sont occupés de l'acide cyanurique indiquent qu'il est soluble dans l'eau à raison de 40^{gr} par litre, soit $1^{mol} = 3^{lit},125$ à la température ordinaire. Ce nombre est beaucoup trop élevé; je l'ai mesuré entre 8° et 15°, et j'ai constaté que 1^{lit} d'eau ne retient à 8° que $1^{gr},7$ d'acide; la solubilité augmente, très lentement d'ailleurs, quand la température s'élève. Ces différences considérables s'expliquent par des phénomènes de sursaturation, qu'on peut à volonté provoquer ou faire cesser, suivant les lois habituelles. J'ai essayé d'en profiter pour mesurer la chaleur de neutralisation sur des solutions sursaturées, mais je n'ai pu réussir à les manier sans provoquer la cristallisation. J'ai dû opérer avec des solutions ordinaires, contenant 1^{mol} dans 120^{lit}, et obtenues par pesées d'un acide pur et sec.

Chaleur de formation de l'acide cyanurique

Je n'ai pas réussi à enflammer directement l'acide cyanurique dans la bombe calorimétrique, et j'ai dû avoir recours au camphre comme combustible auxiliaire (¹).

L'acide cyanurique finement pulvérisé et tamisé mis en pastilles ne brûle bien qu'entre deux pastilles de camphre. Voici les résultats obtenus :

Matière employée.	Chaleur de combustion de 1gr.
	Cal
1,1643	1714,32
1,1417	1716,35
1,1398	1716,36
Moyenne.....	1715,85

Avant de tirer de cette moyenne les conclusions relatives à la chaleur de formation, j'indiquerai les résultats relatifs à un échantillon d'acide cyanurique dont la provenance diffère totalement des précédentes. Le chlorure cyanurique, décomposé par l'eau bouillante, se transforme en acide cyanurique; j'ai voulu vérifier si cet acide est bien le même que celui qu'on prépare avec l'urée et, en tous cas, ne pas laisser échapper une isomérie toujours possible dans cette série où elles abondent. Les combustions calorimétriques montrent qu'il y a identité ther-

(¹) J'ai dû, dans ce but, préparer du camphre pur à partir du camphre commercial et comparer sa chaleur de combustion à celle que M. Berthelot a donnée [*Ann. de Chim. et de Phys.* (6e série), t. XXVIII, p. 130.].

Voici les résultats de cette comparaison :

	Camphre-type.	Camphre purifié.
Poids de camphre.....	0,7965	0,8199
Élévation de température.....	3°,108	3°,208
Masse en eau.....	2400	2392,45
Chaleur de combustion moléculaire....	$1412^{Cal},6$	$1412^{Cal},9$

mique entre les deux échantillons; on a en effet obtenu, avec l'acide préparé par Cy^3Cl^3, les résultats que voici :

		cal
0,6168 d'acide	.....	1708,4
0,4159 »	.....	1717,6
Moyenne	.....	1713,0

A tous les autres points de vue les échantillons sont d'ailleurs identiques.

J'admettrai la moyenne donnée plus haut, d'où l'on déduit :

	Volume constant.	Pression constante.
Chaleur de combustion moléculaire....	$221^{Cal},34$	220^{Cal},
» formation »		$166^{Cal},4$

$$3(C + Az + O + H) = C^3Az^3O^3H^3 \text{ sol.}... \quad +166^{Cal},4$$

C'est le résultat dont je me suis déjà servi à plusieurs reprises.

J'ai également déterminé la chaleur de dissolution dans l'eau de l'acide anhydre, et celle de l'acide hydraté, pour en déduire la chaleur d'hydratation de l'acide anhydre. Il ne fallait pas songer à mesurer directement ces quantités, à cause de la très faible solubilité du corps étudié. Je suis arrivé aux résultats cherchés : 1° en dissolvant, à 15° environ, $0^{gr},5375$ d'acide anhydre dans 250^{cc} de soude au $\frac{1}{2}$, puis en étendant la liqueur de 500^{cc} d'eau; 2° en dissolvant la quantité correspondante d'acide hydraté dans la même quantité de soude; 3° en neutralisant, par 250^{cc} de soude, le même poids d'acide anhydre, préalablement dissous dans 500^{cc} d'eau.

Voici les différents résultats rapportés à la molécule :

	Dissolution de l'acide anhydre.	Dilution.	Total.
	Cal	Cal	Cal
1°	8,198	1,08	9,28
	8,13	1,45	9,58
	8,25	1,10	9,35
Moyennes....	8,19	1,21	9,4

2° L'acide hydraté nécessaire à cette expérience a été obtenu sous forme de cristaux très petits par l'agitation brusque d'une solution sursaturée; l'acide y a été dosé par dessiccation jusqu'à poids constant :

Le phénomène dégage ..... $+4^{Cal},52$

moyenne entre 4,46, 4,24 et 4,56.

3° La neutralisation de l'acide dissous par un excès de soude dégage, comme on le verra plus loin, $12^{Cal},6$.

La comparaison des expériences 1 et 3 montre que la chaleur de dissolution de l'acide anhydre est $-3^{Cal},2$:

$$C^3 + Az^3 + O^3 + H^3 + \text{Eau liq.} = C^3Az^3O^3H^3 \text{ diss} \ldots \quad +163^{Cal},2$$

La comparaison entre les expériences 1 et 2 donne une différence de $+3^{Cal},68$; si on tient compte du changement d'état de l'eau de cristallisation, on est conduit à l'équation thermique suivante :

$$C^3Az^3O^3H^3 \text{sol.} + 2H^2O \text{ sol.} = (C^3Az^3O^3H^3\,2H^2O) \text{ sol.} \ldots \quad +0^{Cal},88$$

Ce dernier nombre $+0^{Cal},88$ représente la chaleur d'hydratation de l'acide anhydre et ceci explique la facilité avec laquelle l'acide hydraté perd son eau.

Des expériences précédentes il résulte également que la chaleur de dissolution dans l'eau de l'acide hydraté est égale à : $-3^{Cal},68 - 3^{Cal},2$, soit $-6^{Cal},88$.

La chaleur de formation de l'acide cyanurique hydraté

solide, à partir de ses éléments gazeux et de l'eau solide, est donc $+164^{Cal},7$.

Chaleur de neutralisation de l'acide cyanurique.

L'acide cyanurique est un acide faible; le méthylorange est jaune, comme avec les bases, dans les solutions cyanuriques; ces solutions décolorent la phtaléine, rougissent le tournesol et n'altèrent pas le bleu CBBBB; ces réactifs ne virent pas nettement quand on ajoute un alcali; sauf cependant la phtaléine qui passe au violet quand le sel monosodique est formé; ce virage comporte une précision suffisante et peut être utilisé dans des dosages grossiers. A ce terme, le tournesol a pris une teinte violacée mal définie, qui vire au bleu franc avant la formation du sel disodique. Jusque-là le bleu CBBBB avait conservé sa coloration : elle disparaît alors.

Des expériences calorimétriques m'ont permis de préciser la notion des basicités de l'acide étudié en caractérisant chacune d'elles par le nombre correspondant à la neutralisation. En raison de la faible solubilité de l'acide (1 molécule $=120^{lit}$) et de sa faible acidité, il était à prévoir que les variations thermométriques seraient peu étendues. On ne pouvait songer à employer la méthode habituelle puisque 600^{cc} d'acide dissous n'exigent que trois fois 10^{cc} d'alcali au $\frac{1}{20}$. Dans toutes mes expériences j'immergeais au sein de l'acide dissous une ampoule très mince contenant la quantité voulue d'alcali; une fois l'expérience préparée, je l'abandonne pendant le temps nécessaire à l'égalisation des températures (je me suis assuré par de multiples expériences, l'ampoule contenant de l'eau, qu'un quart d'heure suffit). On fait les lectures préliminaires pour les corrections, puis on brise l'ampoule avec le thermomètre; on note l'élévation de température; généralement le phénomène est instantané et les corrections nulles;

grâce à ces circonstances, on peut espérer une certaine précision qui varie du $\frac{1}{30}$ au $\frac{1}{10}$, puisque les élévations thermométriques varient de 0°,06 à 0°,02. Les nombres suivants montrent que j'ai souvent atteint et dépassé ces limites de précision :

Acide cyanurique (1 mol. = 120^{lit}) et NaOH = 4^{lit}

	Première expérience.		Deuxième expérience.		Moyennes.	
	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal
1er demi-équivalent de soude...	3,97	6,86	3,76	6,71	3,86	6,78
2e » » ...	2,89		2,95		2,92	
3 » » ...	2,14	4,26	2,26	4,38	2,20	4,32
4e » » ...	2,12		2,12		2,12	
5e » » ...	1,14	1,74	1,3	1,7	1,22	1,72
6e » » ...	0,6		0,4		0,5	
7e et 8e nombres variables.....	entre 0^{Cal},3 et 0^{Cal},5.					
Total.....						12,82

Dans une deuxième série d'expériences, la solution reçoit à chaque fois, un équivalent de soude, ce qui conduit à des variations thermométriques plus élevées et, par suite, à des mesures plus précises.

$C^3Az^3O^3H^3 = 120^{lit}$, NaOH = 2^{lit}.

	Moyennes précédentes.	Expériences directes.			Moyennes.
	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal
1er équivalent de soude...	6,78	6,76	6,79	6,63	6,74
2e » » ...	4,32	4,19	4,09	3,88	4,12
3e » » ...	1,72	1,71	»	1,8	1,74
4e » et suivants...	nombres variables entre 0^{Cal},15 et 0^{Cal},5 (*voir* plus loin).				
Total.....					12,60

Au delà du quatrième équivalent de soude, il ne se produit aucun effet thermique.

Comme vérification, j'ai neutralisé en une seule fois l'acide dissous par la quantité théorique ou un excès d'alcali; j'ai obtenu ainsi les nombres $+12^{Cal},5$; $+12^{Cal},7$, et $+12^{Cal},58$; la moyenne de ces nombres est égale au résultat trouvé plus haut : la neutralisation totale de l'acide cyanurique par la soude dégage donc $+12^{Cal},6$.

Je disposais également d'un moyen de contrôle basé sur une expérience susceptible d'une précision plus grande encore que les précédentes; le cyanurate monosodique est, en effet, plus soluble dans l'eau que son acide générateur; il permet d'opérer à la concentration de $C^3Az^3O^3H^3 = 30^{lit}$; je me suis empressé d'en profiter, en faisant les expériences suivantes :

$C^3Az^3O^3H^3 = 30^{lit}$ (à l'état de sel monosodique), $NaOH = 2^{lit}$.

	I.	II.	III.	Moy.	Moy. antér.
2e équivalent de soude.	$4^{Cal},32$	$4^{Cal},10$	$4^{Cal},24$	$4^{Cal},22$	$4^{Cal},12$
3e » » .	$1^{Cal},98$	$1^{Cal},6$	$1^{Cal},82$	$1^{Cal},8$	$1^{Cal},74$
4e » et suivants.	nombres variables entre $0^{Cal},0$ et $0^{Cal},53$.				

A la même dilution, l'addition en une seule fois des deuxième et troisième équivalents de soude, ou d'une plus grande quantité, a donné lieu aux dégagements $+6^{Cal}$ et $5^{Cal},8$. Moyenne $+5^{Cal},9$.

Ces expériences donnent une confirmation importante aux nombres établis plus haut; elles montrent de plus que le cyanurate monosodique formé dans les liqueurs mêmes possède immédiatement la même capacité de saturation, malgré la différence des dilutions, que le sel obtenu à l'état solide et dissous après coup.

Acide cyanurique et potasse.

La neutralisation par la potasse conduit à des résultats très voisins de ceux que me donne la soude; ils ont été

établis par les mêmes méthodes et avec la même approximation :

$$C^3Az^3O^3H^3 = 120^{lit}, \qquad KOH = 2^{lit}$$

	I.	II.	III.	Moyennes.
	Cal	Cal	Cal	Cal
1er équivalent de potasse. .	6,76	6,96	6,82	6,83
2e » » ...	4,24	4,10	4,26	4,2
3e » » ...	2,12	2,12	2,06	2,1
4e » et suivants ...	entre $0^{Cal},1$ et $0^{Cal},6$.			
Total.....				13,13

Ces résultats, en tous points comparables à ceux que me donne la soude, ont été soumis aux mêmes vérifications :

1° Neutralisation par KOH en excès..... $+ 12^{Cal}$,

2° Neutralisation du cyanurate monopotassique

$$C^3Az^3O^3H^3 = 30^{lit}, \qquad KOH = 2^{lit}.$$

	I.	II.	Moyennes.	Moyenne antérieure
2e équivalent...	$4^{Cal},3$	$4^{Cal},1$	$4^{Cal},2$	$4^{Cal},2$
3e » ...	$1^{Cal},9$	$2^{Cal},0$	$1^{Cal},95$	$2^{Cal},1$

3° Neutralisation par la potasse du cyanurate dipotassique dissous..... $+ 2^{Ca}$

Acide cyanurique avec soude et potasse alternées.

La formation des sels par l'union de diverses bases unies simultanément à une même molécule acide étant considérée comme caractéristique des acides polybasiques, j'ai tenté avec succès, sur l'acide étudié, des expériences de neutralisation dans lesquelles la base employée varie d'un équivalent au suivant. Une solution de cyanurate monosodique reçoit successivement deux équivalents de potasse donnant lieu aux phénomènes suivants :

$$C^3Az^3O^3H^3 = 30^{lit}, \qquad KOH = 2^{lit}.$$

	I.	II.	Moyennes.
1er équivalent de KOH..	$3^{Cal},9$	$4^{Cal},3$	$4^{Cal},1$
2e » » ..	$2^{Cal},03$	$1^{Cal},97$	$2^{Cal},0$

un troisième équivalent provoque un très faible effet thermique positif; les suivants sont sans action.

Les résultats sont les mêmes quand, à une solution de cyanurate monopotassique, on ajoute de la soude. Cependant, quand l'un des alcalis employés est l'ammoniaque, les résultats sont différents; nous y reviendrons dans un instant.

Acide cyanurique et ammoniaque.

$C^3Az^3O^3H^3 = 120^{lit}$, $AzH^3 = 2^{lit}$.

			Moyennes.
	Cal	Cal	Cal
1er équivalent d'AzH^3....	4,8	4,97	4,88
2e » »	1,75	1,56	1,65
3e » »	0,95	1,0	1,0
Total.....			7,53

Ces expériences sont contrôlées par le nombre correspondant à la neutralisation totale en une seule addition d'ammoniaque; le dégagement de chaleur est $+7^{Cal},57$.

En vue de mesures plus précises, j'ai essayé d'achever par l'ammoniaque la neutralisation de l'acide cyanurique pris à l'état de sel monosodique ou monopotassique dissous, ce qui permet, comme on l'a vu, d'opérer à une dilution moindre.

L'ammoniaque ajoutée à une telle solution donne :

1er équivalent.....	$+0^{Cal},55$
2e »	$+0^{Cal},3$

De ces nombres, notablement inférieurs à ceux que j'ai donnés plus haut, $1^{Cal},65$ et $1^{Cal},0$, il résulte que l'alcali déjà fixé sur l'acide le protège contre l'action de l'ammoniaque. Il n'y a pas lieu, comme je l'ai déjà fait remar-

quer, d'attribuer ce fait à une modification subie par l'acide au moment de sa saturation partielle. D'ailleurs, l'acide partiellement neutralisé a conservé intacte son aptitude à se combiner aux alcalis fixes; les liqueurs ammoniacales de cette expérience, traitées par les quantités convenables de soude, ont donné :

	Cal
1er équivalent de soude...	+ 4,15
2e » ...	+ 1,67
3e »	+ 0,1

absolument comme si elles n'avaient pas contenu d'ammoniaque.

Ces expériences montrent donc que l'acide cyanurique tribasique est loin d'avoir ses trois basicités égales : la première est environ la moitié de celle de l'acide acétique $\frac{13,3}{2} = 6,65$; la deuxième est voisine de la moitié de celle du phénol $\frac{8,0}{2} = 4$; et sa troisième est à peine égale au résidu thermique de l'acide phosphorique (1).

Les trois équivalents de base fixés sur l'acide cyanurique le sont donc à des titres très différents. Ce fait n'est pas isolé : MM. Berthelot et Louguinine ont montré en effet qu'il en était ainsi pour l'acide orthophosphorique : PO^4H^3 (1). Le nom d'*acide mixte* qui a été créé pour rap-

---

(1) *Annales de Chimie et de Pysique*, 5e série, t. IX, p. 26; 1876.

$PO^4H^3 = 6^{lit}$, $NaOH = 2^{lit}$.

	Cal
1er équivalent de soude.....	+14,7
2e »	+11,6
3e »	+ 7,3
4e »	+ 1,6

avec

$AzH^3 = 2^{lit}$.

	Cal
1er équivalent.....	+13,4
2e »	+12,8
3e »	+ 6,8
4e, 5e et 6e	0,0

peler ces faits s'applique donc en tous points à l'acide cyanurique. On trouve même à ce propos, entre les deux acides envisagés, certaines analogies plus profondes qui paraissent de nature à préciser et à étendre le sens du mot *acide mixte*. Je veux parler de la façon dont se comportent les deux acides mixtes lorsque l'on fait agir, sur leurs solutions, deux alcalis différents dont l'un est l'ammoniaque. Dans l'un et l'autre cas, un alcali fixe protège l'acide contre l'action de l'AzH^3, mais non contre l'action ultérieure d'un autre alcali fixe; autrement dit, une fois la neutralisation commencée par un alcali fixe, l'ammoniaque est impuissante à la compléter. On sait qu'il en va tout autrement avec les acides polybasiques normaux dont la chaleur de neutralisation ne dépend pas de l'état de saturation plus ou moins avancée de la molécule acide.

Étude des cyanurates.

J'ai complété l'étude de la neutralisation de l'acide cyanurique dissous par les bases dissoutes, en étudiant, à l'état solide, les combinaisons qui résultent des différents degrés de neutralisation. Dans le cas de la soude, les trois sels sont connus; avec la potasse, il m'a été impossible de réaliser le sel trialcalin solide; enfin, avec l'ammoniaque, je n'ai pu obtenir à l'état stable ni le composé diammoniacal, ni le composé triammoniacal.

Cyanurates de sodium.

1° *Cyanurate monosodique hydraté :*

$$C^3Az^3O^3H^2Na, H^2O.$$

Il se forme en quantité théorique par le mélange des solutions titrées bouillantes; on obtient par refroidissement de fines aiguilles soyeuses que l'on essore et sèche

à 100°-110°. Ce corps contient 13,42 pour 100 de Na : c'est donc le sel monohydraté (théorie 13,6 pour 100).

Les eaux-mères retiennent une notable quantité de ce sel qu'elles laissent déposer par évaporation à l'état pur (Na pour 100 : 13,66). J'ai mesuré la solubilité dans l'eau à 15° et à 20°; voici les résultats obtenus : à 15°, 50^{cc} de liqueur laissent déposer, par évaporation à sec,

$$\left.\begin{matrix} 0^{gr},3177 \\ 0^{gr},3169 \end{matrix}\right\} \text{ Moyenne : } 0^{gr},3173 \text{ de cyanurate hydraté,}$$

soit

$$1 \text{ mol.} = 27^{lit} \text{ env.;}$$

50^{cc} de liqueur saturée à 20° laissent déposer :

$$\left.\begin{matrix} 0^{gr},3597 \\ 0^{gr},3596 \end{matrix}\right\} \text{ Moyenne : } 0^{gr},3597 \text{ de sel hydraté,}$$

soit

$$1 \text{ mol.} = 24^{lit}.$$

J'ai déterminé la chaleur de dissolution au moyen d'un échantillon tout à fait pur contenant 13,54 pour 100 de Na, par les expériences suivantes :

Dilution.	Température.	Chaleur de dissolution moléculaire.	
1 mol. = 60^{lit}	15°	$-8^{Cal},83$	$-8^{Cal},87$
60	15,3	$-8^{Cal},92$	
120	19,1	$-8^{Cal},78$	$-8^{Cal},86$
120	20	$-8^{Cal},90$	
Moyenne.....		$-8^{Cal},86$	

Les deux moyennes partielles sont identiques : la dilution n'a donc aucune action sur la chaleur de dissolution, ce qui revient à dire que la combinaison n'est pas dissociée par l'eau. On s'en rend compte également par des expériences directes de dilution : une solution de cyanurate monosodique (1 mol. = 30^{lit}) est amenée à une dilution

quadruple; le phénomène calorifique assez douteux n'atteint pas $0^{Cal},1$; il n'y a donc pas de dissociation. De ces expériences, on déduit

$$C^3+Az^3+O^4+H^4+Na=[C^3Az^3O^3H^2Na,H^2O]\,sol. \quad +222^{Cal},4$$
$$C^3+Az^3+O^4+H^4+Na=[C^3Az^3O^3H^2Na,H^2O]\,diss. \quad +213^{Cal},6$$

2° *Cyanurate monosodique anhydre :* $C^3Az^3O^3H^2Na$. — On n'avait pas jusqu'ici signalé l'existence de ce corps : le sel hydraté retient énergiquement son eau de cristallisation; à l'étuve, sa teneur en Na reste invariable, même si on le chauffe à 130°-140°. En faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool le sel hydraté, sa teneur en Na s'élève un peu, mais très lentement; après trois cristallisations, elle a passé de 13,6 à 14,33 pour 100 seulement, au lieu de 15,23 pour 100. Je n'ai réussi à lui enlever toute son eau qu'en faisant passer un courant d'air sec sur le corps très finement pulvérisé, tamisé et maintenu à 120°-130°. Un échantillon de $4^{gr},6575$ a ainsi perdu, en deux jours, 0,502, au lieu de 0,496, et n'a plus changé de poids. Le dosage de Na a donné 15,11 et 15,23 (théorie 15,23 pour 100).

Ce corps reprend très rapidement son eau; on a donc bien obtenu le sel anhydre sans qu'il y ait eu altération. La chaleur de dissolution dans l'eau du sel anhydre est $-4^{Cal},91$, moyenne entre $-4,88$ et $-4,94$, à la dilution de $1^{mol}=60^{lit}$.

Un autre échantillon de ce corps m'a servi à contrôler l'expérience précédente; à cet effet, il a été dissous dans la soude en excès, en donnant lieu à un dégagement de $+1^{Cal}$ par molécule; on en déduit, pour la chaleur de dissolution dans l'eau, le nombre $-4^{Cal},9$, établi directement.

De ces nombres résultent les suivants :

$$C^3Az^3+O^3+H^2+Na=\begin{cases} C^3Az^3O^3H^2Na\ diss. & +213^{Cal},4 \\ C^3Az^3O^3H^2Na\ sol.. & +218^{Cal},3 \end{cases}$$

3° *Cyanurate disodique :* $C^3Az^3O^3HNa^2$. — On obtient ce corps en abandonnant à l'évaporation, à l'abri de l'acide carbonique de l'air, une solution contenant le sel trisodique; il se dépose lentement de petites aiguilles soyeuses qu'on sèche dans un courant d'air débarrassé d'acide carbonique, après les avoir lavées à l'alcool; malgré ces précautions, ce corps contient toujours un léger excès de Na; on a, en effet, trouvé 27,07 et 27,04 pour 100 de Na (théorie 26,58 pour 100). On peut également précipiter par l'alcool une solution concentrée contenant l'acide et la soude en proportions calculées; on obtient encore des cristaux, mais très petits, contenant 26,65 pour 100 de Na.

Ces deux échantillons, dissous dans l'eau à 20°, à la dilution de $1^{mol} = 30^{lit}$, ont donné le même résultat : $-1^{Cal},79$ et $-1^{Cal},78$. La moyenne, $-1^{Cal},78$, représente la chaleur de dissolution moléculaire du sel étudié.

On peut étendre la solution sans provoquer de phénomène thermique, ce qui écarte toute idée de dissociation par l'eau. Le nombre précédent est vérifié par celui qui correspond à la dissolution dans la soude, soit $-0^{Cal},8$; ceci conduit en effet au nombre $+1^{Cal},7$ pour la chaleur de neutralisation de la troisième basicité de l'acide cyanurique.

Des nombres précédents résultent les équations thermiques

$$C^3Az^3 + O^3 + H + Na^2 = \begin{cases} C^3Az^3O^3HNa^2 \text{ sol.} & +262^{Cal},8 \\ C^3Az^3O^3HNa^2 \text{ diss.} & +261^{Cal}. \end{cases}$$

4° *Cyanurate trisodique :* $C^3Az^3O^3Na^3$. — J'ai préparé ce sel en précipitant sa solution par de la soude concentrée; le précipité amorphe, séché à l'abri de l'acide carbonique, contient toujours un sensible excès de Na sous forme de carbonate : il fait légèrement effervescence avec les acides.

J'ai abandonné cette méthode après avoir remarque qu'en évaporant une solution de soude moyennement concentrée, contenant un peu d'acide cyanurique : il se dépose peu à peu de beaux cristaux de sel trisodique, absolument exempts de carbonate. Mais le meilleur procédé consiste à précipiter par l'alcool, en très grand excès, une solution de 1^{mol} d'acide pour 3^{mol} de soude. On obtient ainsi le sel trisodique tout à fait pur : il contient 35,6 et 35,21 pour 100 de Na (théorie 35,38).

Cet échantillon m'a servi à mesurer la chaleur de dissolution dans l'eau, à la température de 21° et à la dilution de $1^{mol} = 30^{lit}$; on trouve $+ 1^{Cal},47$, moyenne entre 1,44, 1,49, 1,42 et 1,53. Les solutions de cyanurate trisodique sont stables en présence de l'eau ; on peut doubler et tripler leur volume, soit par de l'eau, soit par de la soude, et l'on ne constate que des phénomènes thermiques insignifiants. Et cependant on a vu qu'il est impossible de régénérer le cyanurate trisodique de ses solutions en les évaporant; il semble naturel de faire intervenir l'hypothèse d'une dissociation ; mais elle n'est pas confirmée par l'expérience. D'ailleurs, la Thermochimie rend compte très naturellement de ce fait. On a, en effet, deux réactions possibles :

$$C^3Az^3O^3Na^3 \text{ diss.} + H^2O \text{ liq.} = \begin{cases} C^3Az^3O^3HNa^2 \text{ sol.} + NaOH \text{ diss.} \\ C^3Az^3O^3Na^3 \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} \end{cases}$$

La première équation conduit à un dégagement de chaleur de $+ 0^{Cal},1$, tandis que la deuxième exige une absorption de $- 1^{Cal},5$. Les prévisions thermiques sont donc en faveur de la première réaction ; et c'est elle, en effet, qui se produit.

J'indique, en terminant, les résultats relatifs à la chaleur de formation du sel étudié, solide ou dissous :

$$C^3 + Az^3 + O^3 + Na^3 = \begin{cases} C^3Az^3O^3Na^3 \text{ sol.} \ldots\ldots & + 304^{Cal},8 \\ C^3Az^3O^3Na^3 \text{ diss.} \ldots\ldots & + 306^{Cal},3 \end{cases}$$

Cyanurates de potassium.

Je vais étudier ici les sels mono- et dipotassiques.

1° *Cyanurate monopotassique.* — S'obtient comme le sel correspondant de Na à l'état cristallisé et hydraté, $C^3Az^3O^3H^2K, H^2O$, comme le montrent les dosages de K qui donnent 21,07 et 21,3 pour 100 de K (théorie 21,16).

Ce sel est moins soluble encore que celui de Na; à 20°, sa solubilité est de 1^{mol} dans 30^{lit}.

Sa chaleur de dissolution, à 21° et à raison de $1^{mol} = 60^{lit}$, est $-10^{Cal},85$, moyenne entre $-10,87$ et $-10,84$.

Le sel anhydre s'obtient beaucoup plus facilement que le sel correspondant de Na; il suffit de chauffer à 130°, à l'air libre, le sel hydraté; on obtient un corps reprenant lentement son eau en quantité théorique et contenant 23,3 pour 100 de K (théorie 23,35).

Sa chaleur de dissolution est $-8^{Cal},57$. De ces expériences, on déduit :

$$C^3 + Az^3 + O^3 + H^2 + K = \begin{cases} C^3Az^3O^3H^2K \text{ sol.} \ldots\ldots & +226^{Cal},7 \\ C^3Az^3O^3H^2K \text{ diss.} \ldots\ldots & +218^{Cal},1 \end{cases}$$

$$C^3Az^3O^3H^2K \text{ sol.} + H^2O \text{ sol.} = (C^3Az^3O^3H^2K, H^2O) \text{ sol.} \ldots +$$

2° *Cyanurate dipotassique :* $C^3Az^3O^3HK^2$. — Le cyanurate dipotassique anhydre s'obtient, comme le sel correspondant de Na, par la précipitation alcoolique d'une solution en proportions calculées. Le dosage du K a donné 37,82 pour 100 (théorie 38,04).

Ce sel est très soluble dans l'eau; sa chaleur de dissolution à 20° et à raison de $1^{mol} = 30^{lit}$, est $-6^{Cal},21$ par molécule (moyenne entre $-6,21$, $-6,22$ et $-6,19$).

Si l'on quadruple le volume pour ramener la dilution à la valeur qu'elle avait lors des expériences sur la neutralisation, on observe un dégagement de chaleur de $+0^{Cal},3$, ce qui ramène la chaleur de dissolution, dans ces conditions, à $-5^{Cal},9$.

On a donc

$$C^3 + Az^3 + O^3 + H + K^2 = C^3Az^3O^3HK^2 \text{ sol}..... + 276^{Cal}.6$$
$$\text{»} \qquad C^3Az^3O^3HK^2 \text{ diss}..... + 270^{Cal},4$$

Malgré les nombreux efforts que j'ai tentés dans ce but, je n'ai pu obtenir le cyanurate tripotassique; ce sel ne se précipite pas en milieu très alcalin, pas plus qu'en milieu alcoolique; il ne se forme dans ce dernier cas que du sel dipotassique. Dans ces essais, j'ai pu recueillir quelques grammes d'un cyanurate cristallisé; mais ce corps ne contenait que 35,2 pour 100 de K, au lieu de 48,14 correspondant au sel trialcalin. Cette teneur en K est voisine de celle qui correspondrait au corps $C^3Az^3O^3HK^2, H^2O$ (théorie 34,97).

Cyanurate ammoniacal $C^3Az^3O^3H^2(AzH^4), H^2O$.

Les sels ammoniacaux sont plus difficiles encore à préparer que ceux de K, et je n'ai pu obtenir que le sel monoammoniacal hydraté, d'ailleurs très facilement, car il suffit d'évaporer une solution en proportions moléculaires d'acide et de base; celle-ci peut d'ailleurs être en excès sans pourtant participer à la réaction au delà de la formation du sel monobasique monohydraté.

Pour obtenir ces cristaux tout à fait purs, on les laisse séjourner dans une atmosphère desséchée par de la chaux. En présence d'acide sulfurique, ils perdent leur eau et une partie de leur ammoniaque; et à l'étuve ils perdent à la fois l'une et l'autre intégralement et se transforment en acide cyanurique anhydre; cette altération est déjà sensible après un chauffage modéré (50°) et maintenu seulement une heure.

Voici les analyses qui établissent ces faits :

I. Échantillon séché sur CaO :

	Trouvé.		Théorie.
C.....	22,19	21,99	21,95
H.....	4,88	4,88	4,87
Az (Dumas)..	34,3	»	34,14

II. Échantillon séché sur SO^4H^2 à température ordinaire :

C pour 100.... 23,10 H pour 100.... 4,45

III. Échantillon chauffé deux heures à 100° :

C pour 100.... 26,34 H pour 100.... 3,24

Ces derniers nombres se rapprochent tellement de ceux qui correspondent à l'acide cyanurique que j'ai été amené à prolonger l'expérience, ce qui m'a montré qu'on arrivait à l'acide générateur comme terme final. Premier exemple : $0^{gr},3831$ de l'échantillon I a perdu à l'étuve $0^{gr},0812$ et n'a plus varié (perte théorique 0,0817). Deuxième exemple : $1^{gr},5622$ perd 0,3306 (théorie 0,3336).

Je ne m'en suis pas tenu à ces concordances et j'ai analysé le produit obtenu : il contenait 27,81 pour 100 de C et 2,38 pour 100 de H, au lieu de 27,9 et 2,32.

Ce fait est très important, et c'est pourquoi je l'ai vérifié avec tant de soin; en effet, il constitue un procédé de dosage très simple des cyanurates ammoniacaux; dans la suite des nombreux essais que j'ai faits en vue de préparer les sels polybasiques, je l'ai souvent employé, et il m'a rendu de grands services. J'ai eu recours également à la méthode de Kjeldahl, qui transforme en sulfate d'ammoniaque non seulement l'azote basique, mais encore l'azote de l'acide, comme l'attestent les expériences suivantes :

1° Sur l'acide cyanurique pur

Az pour 100..... 32,74 au lieu de 32,55

2° Sur le sel monoammonique séché sur CaO.

		Théorie.
Az pour 100.....	34,34	34,14

Par voie humide, j'ai rapidement constaté qu'il était impossible d'obtenir un sel contenant plus d'une molécule d'ammoniaque; en vase ouvert, l'excès de base disparaît quand on concentre les eaux; et en tubes scellés, on forme uniquement le sel monoammonique hydraté, qu'on trouve cristallisé dans les tubes avant même de les ouvrir.

Quand on fait passer un courant d'AzH^3 dans une solution ammoniacale d'acide cyanurique refroidie à — 10°, il s'y dépose de petits cristaux qui sont le sel monobasique hydraté contenant 34,3 pour 100 d'azote.

J'ai alors essayé de faire entrer en combinaison l'ammoniac gazeux.

Le gaz AzH^3 ne se combine pas aux cyanurates monosodique et monopotassique; ces corps, finement pulvérisés, sont placés en couche très mince dans des nacelles disposées le long d'un tube où circule un courant de gaz; au bout d'une journée, ils n'ont pas changé de poids : ils n'ont donc rien fixé; l'acide partiellement saturé est entièrement soustrait à l'action de l'alcali volatil.

Si, au contraire, on fait passer le courant gazeux sur l'acide cyanurique sec et pulvérisé disposé comme plus haut, celui-ci fixe la base; il se produit un dégagement de chaleur appréciable à la main et le poids augmente sensiblement. Pour réaliser les meilleures conditions d'absorption, le gaz ammoniac a été préalablement refroidi ainsi que l'acide cyanurique qui devait l'absorber et j'ai établi dans tout l'appareil une pression de 20^{cc} de mercure. Dans cette expérience, $2^{gr},5928$ d'acide ont fixé :

Après six heures..... $0^{gr},2421$
Après trois jours..... $0^{gr},4864$ } de gaz ammoniac.

Au delà, les variations sont insignifiantes. Dans cette expérience on aurait dû fixer :

	gr
Pour faire le sel monoammoniacal...	0,3407
» biammoniacal.....	0,6834
» triammoniacal.....	1,0251

Des pesées intermédiaires montrent que l'absorption est plus énergique au fur et à mesure que l'on multiplie les précautions propres à faciliter la combinaison (refroidissement, pression). Une fois l'équilibre atteint, je prélevais un échantillon aussi rapidement que possible; il contenait :

Az pour 100.....	38,69
Théorie pour $C^3Az^3O^3H(AzH^3)^2$.....	42,94
Théorie pour $C^3Az^3O^3H^2(AzH^3)$.....	38,85

Il faut en conclure que le sel biammoniacal, partiellement formé et à grand'peine, se dissocie très rapidement à l'air libre; il donne d'abord le sel ammonique anhydre, lequel n'est guère plus stable, car au bout de quelques instants la teneur en Az a considérablement diminué; on perçoit l'odeur d'AzH^3 et l'on n'a plus en mains que de l'acide pur. On est ici en présence d'un cas très net de dissociation sur lequel l'influence de la température et de la pression due à l'un des éléments gazeux de la combinaison s'exerce à la façon habituelle.

J'ai essayé de faire les mesures relatives à cette dissociation et d'évaluer aux différentes températures la tension du gaz ammoniac. L'acide anhydre, mis en contact avec de l'ammoniac liquéfié, ne change pas d'aspect; en ouvrant après six jours et à la température de — 20° le tube qui m'a servi, j'ai constaté que l'acide n'avait pas retenu trace d'ammoniac : son poids est resté invariable, et si l'on élève doucement la température, il ne se dégage pas de gaz.

La tension de dissociation est donc au moins de 760^{mm} à — 20°.

Après l'échec de ces tentatives, j'ai dû renoncer à obtenir les cyanurates polyammoniacaux et j'ai fait de nouveaux efforts pour obtenir le sel monobasique anhydre.

2^{gr},2406 de sel hydraté pur, placés dans une atmosphère séchée par SO^4H^2, diminuent lentement de poids; après huit jours, cette diminution est devenue presque insensible; un échantillon prélevé à ce moment est placé dans une atmosphère humide exempte d'ammoniaque; il augmente peu à peu de poids. Si cet échantillon, qui pesait 1^{gr},22, avait été du sel anhydre, il aurait dû regagner 0^{gr},1506; il n'a gagné que 0^{gr},1341. Le sel hydraté perd donc une grande partie de son eau; malheureusement, il perd aussi de l'ammoniaque; sa teneur en Az n'est, en effet, que 38,1 au lieu de 38,7. L'analyse élémentaire donne d'ailleurs une composition intermédiaire entre celle du sel monoammoniacal anhydre et celle de l'acide générateur.

	Acide.	Échantillon analysé.	Sel anhydre.
C pour 100....	27,90	22,84	22,09
H pour 100....	2,32	5,28	5,52
Az pour 100...	32,55	37,1	38,37

Il y a donc départ simultané d'ammoniac et d'eau; cette dernière, surtout, quittant la combinaison, on n'obtient qu'un mélange complexe de trois corps que la chaleur ramène finalement au poids voulu d'acide.

J'ai essayé de déshydrater le sel hydraté au moyen de l'alcool dans lequel il se dissout, très difficilement d'ailleurs; mais on ne lui enlève ainsi qu'une portion insignifiante de son eau de cristallisation.

J'ai donc dû borner mes recherches thermiques au cyanurate monoammonique hydraté $C^3Az^3O^3H^2(AzH^4),H^2O$. Ce corps est assez soluble dans l'eau; sa solubilité a été

déterminée par évaporation à sec d'une solution saturée à 12°,5. Il faut avoir soin que la liqueur ne contienne pas d'ammoniaque libre, car elle retient alors une plus grande quantité d'acide. A 12°,5, il faut environ $13^{lit},5$ pour dissoudre 1 molécule de cyanurate monoammoniacal hydraté.

La chaleur de dissolution, mesurée entre 9° et 11°, à la dilution de 1 mol. = 15^{lit}, est $-11^{Cal},21$; moyenne entre $-11,28$, $-11,13$ et $-11,21$.

On déduit de ces mesures :

$$C^3 + Az^4 + O^4 + H^8 = [C^3Az^3O^3H^2(AzH^4), H^2O]\ \text{sol...} \quad +269^{Cal},3$$
$$\text{»} \qquad [C^3Az^3O^3H^2(AzH^4), H^2O]\ \text{diss..} \quad +258^{Cal},1$$

Le cyanurate monoammoniacal hydraté, étant composé uniquement d'éléments volatils, doit brûler complètement dans l'oxygène; il m'a paru intéressant de contrôler les nombres précédents par celui que donnerait la combustion calorimétrique de ce corps. L'inflammation ne se produit qu'en présence de camphre, et la combustion alors complète donne les résultats suivants :

Substance.	Chal. de comb. de 1^{gr}.
	cal
0,9957	1802,1
0,6768	1779,05
1,1150	1798,0
Moyenne...	1799,0 par gramme,

d'où l'on déduit

	Vol. const.	Pr. const.
Chaleur de combustion moléculaire..	$295^{Cal},15$	$294^{Cal},0$
Chaleur de formation moléculaire...	»	$264^{Cal},9$

L'accord entre ce dernier nombre et le précédent, $269^{Cal},3$, est très satisfaisant si l'on tient compte du nombre des déterminations et de la diversité des méthodes mises en œuvre.

Cyanurates d'argent.

J'ai mesuré la chaleur de formation des trois cyanurates d'argent en décomposant dans le calorimètre un poids connu du cyanurate sodique correspondant par l'azotate d'argent ou l'azotate d'argent ammoniacal dissous; ils se précipitent à l'état amorphe.

J'ai essayé de les obtenir purs et secs, mais leur dessiccation, même à température peu élevée, est toujours accompagnée d'une décomposition partielle. Par exemple, quand on ajoute à une solution de cyanurate trisodique une solution ammoniacale d'azotate d'argent, on obtient de suite un précipité granuleux très facile à laver; même après un séjour de trente heures dans le vide à 150°, la teneur en Ag n'a jamais dépassé 68 pour 100 (théorie : 72 pour 100); si l'on chauffe plus haut, ce corps se décompose; il devient insoluble dans les acides où il laisse un résidu noir. Mais il n'était pas nécessaire d'avoir le cyanurate triargentique à l'état sec : il fallait seulement s'assurer que le précipité formé était le cyanurate triargentique; à cet effet, j'ai dissous 0,1636 d'acide cyanurique dans la quantité correspondante de soude, puis je l'ai précipité par la solution de sel d'argent titrée; le précipité est lavé, puis calciné : il reste de l'argent métallique : $0^{gr},4092$ au lieu de $0^{gr},4106$; ce précipité contient 71,7 pour 100 d'argent (théorie 72 pour 100). Les eaux-mères contiennent l'excès d'argent correspondant à la solution employée. Cette expérience établit bien qu'il se forme du cyanurate triargentique, et se prête facilement à la détermination de la chaleur de formation. Et elle s'applique aux deux autres cyanurates d'argent que l'on obtient également à l'état amorphe.

Cyanurate monoargentique $C^3Az^3O^3H^2Ag$.

A une solution titrée de cyanurate monosodique (1 mol. = 33^{lit}, 8), j'ajoute la quantité théorique ou un très léger excès d'une solution titrée d'AzO^3Ag (1 mol. = 2^{lit}). Le précipité est recueilli sur filtre, puis calciné dans une capsule en platine; le résidu formé d'Ag métallique pèse

Première expérience...	0^{gr}, 4758	Théorie : 0^{gr}, 4792.
Deuxième expérience...	0^{gr}, 4801	

Le précipité obtenu était donc bien le cyanurate monoargentique $C^3Az^3O^3H^2Ag$.

Ag pour 100 trouvé... 45,54 et 45,85 (Théorie 45,75)

J'ai répété cette expérience dans un calorimètre sur 500^{cc} de solution de cyanurate monosodique; le phénomène rapporté à la molécule dégage 13^{Cal}, 5 (moyenne entre 13,55 et 13,45) :

$C^3Az^3O^3H^2Na$ diss. + AzO^3Ag diss.
= AzO^3Na diss. + $C^6Az^3O^3H^2Ag$ sol..... + 13^{Cal}, 5

d'où

$C^3 + Az^3 + O^3 + H^2 + Ag = C^3Az^3O^3H^2Ag$ sol ..... + 144^{Cal}, 1

Cyanurate diargentique $C^3Az^3O^3HAg^2$.

La précédente méthode s'applique très bien au sel diargentique : 150^{cc} d'une solution de cyanurate disodique (1 mol. = 40^{lit}) recoivent la quantité théorique d'azotate d'argent; le précipité formé, recueilli et lavé, donne, par calcination, 0^{gr}, 7996 d'argent (théorie 0,810). Le sel d'Ag ayant une teneur de 62,46, a donc bien la formule

$C^3Az^3O^3HAg^2$ (théorie 62,97).

La chaleur de formation se déduit du dégagement de chaleur $+24^{Cal},05$ (moyenne entre 23,95 et 24,36), correspondant à la double décomposition qui se produit entre le cyanurate disodique et l'azotate d'argent. On a

$$C^3Az^3O^3HNa^2 \text{ diss.} + 2AzO^3Ag \text{ diss.} = C^3Az^3O^3HAg^2 \text{ sol.} + 2AzO^3Na \text{ diss.} \ldots\ldots\ldots + 24^{Cal},05$$

et, par conséquent,

$$C^3 + Az^3 + O^3 + H + Ag^2 = C^3Az^3O^3HAg^2 \text{ sol.} \ldots + 119^{Cal},2$$

Cyanurate triargentique.

Quand on précipite une solution de cyanurate trisodique par l'azotate d'argent, le précipité obtenu a une teneur en Ag toujours trop faible par rapport à sa valeur théorique; elle ne dépasse jamais 70 pour 100 au lieu de 72 pour 100. Mais si, au lieu d'azotate d'argent, on emploie une solution ammoniacale de ce sel, le précipité est formé par du cyanurate triargentique pur, comme je l'ai montré tout à l'heure.

Cette réaction faite dans le calorimètre à la concentration suivante :

$$C^3Az^3O^3Na^3 = 20^{lit} \qquad AzO^3Ag \text{ ammoniacal} = 6^{lit}$$

dégage $+7^{Cal},85$ (moyenne entre $7^{Cal},75$ et $7^{Cal},95$). J'ai mesuré la chaleur dégagée par la réaction de l'ammoniaque dissoute sur l'AzO^3Ag dissous :

$$AzO^3Ag \text{ diss.} + p\,AzH^3 \text{ diss.} = \text{Azotate d'arg. ammon.} \quad +8^{Cal},0$$

Il en résulte que

$$C^3 + Az^3 + O^3 + Ag^3 = C^3Az^3O^3Ag^3 \text{ sol.} \ldots\ldots + 84^{Cal},8$$

Cyanurates de baryum.

J'ai préparé les cyanurates mono et dibarytiques en décomposant les cyanurates sodiques correspondants par

du chlorure de baryum ; on obtient ces sels à l'état hydraté sous forme de précipités cristallins très peu solubles dans l'eau. Quant au cyanurate tribarytique, il m'a été impossible de l'obtenir même avec de l'acétate de baryum ou avec du chlorure de baryum ammoniacal : on n'obtient que le sel dibarytique qui, insoluble dans l'eau, se précipite de suite et élimine l'acide cyanurique du champ de la réaction.

Cyanurate monobarytique hydraté $(C^3Az^3O^3H^2)^2Ba, 2H^2O$.

Ce corps, obtenu comme je viens de le dire, est séché à l'étuve à 100° ; il est en cristaux microscopiques blancs, contenant 31,7 pour 100 de baryum (théorie 31,93).

Sa chaleur de formation se déduit de sa décomposition par l'acide sulfurique ; on s'arrange de façon que l'acide cyanurique formé reste entièrement en solution : le phénomène, rapporté à la molécule, dégage $8^{Cal},92$ (moyenne entre $9^{Cal},02$ et $8^{Cal},82$), ce qui conduit à l'équation de formation :

$$C^6 + Az^6 + O^8 + H^8 + Ba = [(C^3Az^3O^3H^2)^2Ba, 2H^2O]\,\text{sol.....} + x + 451^{Cal},2$$

Cyanurate bibarytique hydraté $(C^3Az^3O^3H)^2Ba^2, 3H^2O$.

Ce sel, cristallisé comme le précédent, est obtenu très pur : il contient 46,47 pour 100 de Ba (théorie 46,90). Soumis à la même réaction que le cyanurate monobarytique (décomposition par l'acide sulfurique étendu), il donne, en employant les mêmes précautions, un dégagement de chaleur de $45^{Cal},8$ (moyenne entre $45^{Cal},6$; $45^{Cal},7$; $46^{Cal},1$). On en déduit immédiatement son équation de formation à partir des éléments

$$C^6 + Az^6 + O^9 + H^8 + Ba^2 = [(C^3Az^3O^3H)^2Ba^2, 3H^2O]\,\text{sol....} + 2x + 479^{Cal},2$$

Action des acides et, en particulier, de l'acide carbonique sur les cyanurates.

L'acide cyanurique est un acide faible, puisque sa neutralisation totale dégage environ $+13^{Cal}$, quantité à peine supérieure à la quantité de chaleur que dégage l'acide carbonique dissous s'unissant aux bases pour former des bicarbonates. On déduit des nombres précédents quelques conséquences simples, que l'expérience vérifie.

1° Les acides forts, comme HCl, AzO^3H, doivent déplacer l'acide cyanurique de ses combinaisons salines en raison de l'excès notable de leur chaleur propre de neutralisation sur celle de cet acide. J'ai souvent utilisé cette réaction pour régénérer l'acide cyanurique de ses sels; en raison de sa faible solubilité, il se précipite souvent à l'état cristallin.

2° L'action de l'acide carbonique moins énergique, se fait en deux phases. On sait que

$$CO^2 \text{ diss.} + Na\,OH \text{ diss.} = CO^3\,Na\,H \text{ diss} \ldots\ldots + 11^{Cal}$$

La formation du sel trisodique dissous dégage $+12^{Cal},6$, tandis que celle du sel monosodique dégage seulement $+6^{Cal},1$; ces deux derniers nombres comprennent entre eux 11. Il en résulte que l'acide carbonique, assez énergique pour enlever l'alcali au cyanurate trisodique, sera impuissant à le lui enlever tout entier : le sel monosodique sera le terme de cette action. L'expérience facile à faire, confirme ces vues et l'on peut disposer les dilutions de façon que le cyanurate monosodique formé se précipite et échappe à l'action ultérieure de l'acide.

3° Car la comparaison des mêmes nombres montre que l'acide carbonique doit déplacer l'acide du sel monosodique dissous et mettre cette fois l'acide cyanurique en liberté; celui-ci doit donc se déposer; c'est ce qui a lieu.

De ces deux réactions, la première était connue; c'est en la discutant thermiquement que j'ai été amené à concevoir puis à réaliser la seconde.

Décomposition progressive de l'acide cyanurique par les alcalis.

J'ai fait voir précédemment l'influence à peine sensible qu'exerce la dilution sur les chaleurs de dissolution des sels de K et de Na, ce qui revient à dire qu'ils ne sont pas sensiblement dissociés par l'eau. D'autre part, dans les expériences de neutralisation des solutions cyanuriques, on a vu qu'il y a toujours un résidu thermique très appréciable, c'est-à-dire que, lorsque la solution a reçu trois équivalents d'alcali, elle donne encore un phénomène thermique aux additions ultérieures d'alcalis. Ce résidu, très variable, s'élève parfois à $2^{Cal},5$, d'autres fois à $0^{Cal},1$ seulement. Ces anomalies m'ont conduit à penser qu'il se passait dans les solutions des phénomènes de décomposition progressive, et que le temps n'est pas indifférent à la valeur du résidu thermique. J'ai d'abord dû vérifier cette décomposition.

Dans une première expérience une solution cyanurique exempte d'ammoniaque est mise dans un cristallisoir au-dessus d'une solution de SO^4H^2; l'acide cyanurique reçoit une assez forte dose d'alcali et le tout est recouvert d'une cloche; au bout d'une heure, le réactif Nessler accuse la présence d'ammoniaque dans la solution sulfurique; et au bout d'une journée la présence d'ammoniaque peut être révélée par des moyens même beaucoup plus grossiers. La décomposition est donc certaine.

Dans une autre expérience, disposée de façon à mesurer la quantité d'alcali formée, 50^{cc} d'acide cyanurique (1 mol. $= 120^{lit}$) sont mis en présence de 10^{cc} d'acide sulfurique ($SO^4H^2 = 4^{lit}$). Après huit jours d'action de la

soude, il suffit de $8^{cc},74$ de soude au $\frac{1}{2}$ pour saturer l'acide. On a donc

Acide employé.	Ammoniaque formée.
$0^{gr},0537$	$0^{gr},0107$

soit 50 pour 100 du nombre théorique, $0^{gr},0212$ calculé d'après la réaction suivante :

$$C^3Az^3O^3H^3 \text{ diss.} + 6\,NaOH \text{ diss.} = 3\,CO^3Na^2 \text{ diss.} + 3\,AzH^3 \text{ diss} \ldots\ldots + 54^{Cal}$$

Elle rend compte de la formation d'alcali et montre que cette réaction étant fortement exothermique a de grandes tendances à se produire.

Pour me rendre compte de la vitesse de la décomposition, j'ai disposé en même temps deux expériences identiques, à la température ordinaire. Au bout de vingt-six jours, l'une des expériences arrêtées montre qu'il s'est formé $0^{gr},00255$ de AzH^3, soit le $\frac{1}{10}$ environ de la théorie. L'autre expérience arrêtée au bout de quatre mois montre qu'il s'est formé $0^{gr},012$ d'ammoniaque, soit environ la moitié de la quantité théorique.

J'ai constaté que la chaleur accélère la décomposition; $0^{gr},3493$ d'acide, mis en solution, est bouilli avec de la soude, et l'ammoniaque résultante est reçue dans une solution acide titrée; la quantité théorique qui peut se former est $0^{gr},1380$. Voici les résultats observés :

Après	1h 30m	il s'est formé.....	0gr,0076
»	3	»	0,0121
»	8	»	0,0365
»	21	»	0,0943

La décomposition est à peu près proportionnelle au temps et explique l'existence du résidu thermique de l'acide cyanurique.

Si ce résidu thermique observé est attribuable à l'influence décomposante des alcalis, il doit pouvoir être annulé en opérant rapidement, et, au contraire, exagéré en laissant un long intervalle entre chaque addition d'alcali. L'expérience justifie cette manière de voir.

Une solution monosodique récemment préparée reçoit séparément, mais à intervalles aussi rapprochés que possible, 3^{mol} de base :

	Cal
1re molécule dégage.....	+4,2
2e »	+1,8
3e »	+0,0

Il n'y a pas de résidu thermique. Le lendemain, une nouvelle addition de base donne lieu à un dégagement de $+0^{Cal},25$.

Voici, au contraire, une expérience conduite à dessein très lentement : les additions d'alcali ont lieu toutes les vingt minutes.

$6^{Cal},74$	$4^{Cal},12$	$1^{Cal},71$	$0^{Cal},5$	$0^{Cal},1$
1re mol.	2e mol.	3e mol.	4e mol.	5e mol.

Trente-six heures après l'addition de la sixième molécule, la même solution reçoit, de vingt minutes en vingt minutes, une solution alcaline et dégage :

$1^{Cal},14$	$0^{Cal},95$	$0^{Cal},4$	$0^{Cal},1$
7e mol.	8e mol.	9e mol.	10e mol.

L'acide cyanurique est donc, comme l'acide cyanique, dont il est le polymère, décomposable par les alcalis en acide carbonique et ammoniaque. Cette décomposition est importante, car elle est tout à fait conforme à la formule de constitution d'un tricarbimide qu'on attribue à l'acide cyanurique. Quoiqu'elle commence immédiatement, cette décomposition est assez lente pour qu'on puisse la considérer comme étant sans influence sur les résultats donnés plus haut relativement aux chaleurs de neutralisation.

Avant de terminer ce Chapitre, je résumerai les prin-

cipales conséquences que j'ai tirées des nombres précédents, relativement à la formule de constitution de l'acide cyanurique.

1° Chaleur de formation mesurée directement : $166^{Cal},4$.

2° Chaleur de formation déduite de celle du chlorure cyanurique et du module de remplacement d'un Cl par un OH (54^{Cal} environ) : 167^{Cal}, se rapportant à l'acide : $C^3Az^3(OH)^3$.

3° Chaleur de formation déduite de l'étude des éthers cyanuriques : 168^{Cal}, se rapportant à un acide triimidé : $O^3C^3(AzH)^3$.

Ces trois nombres coïncident presque exactement, et je suis conduit, comme dans le cas de l'acide cyanique, à conclure qu'*il n'y a qu'un seul acide cyanurique* pouvant servir de générateur à deux séries parallèles de composés isomères différents.

Cyamélide.

La cyamélide est le résultat de la polymérisation spontanée de l'acide cyanique; on ne connaît pas son état de condensation moléculaire et les méthodes de détermination de cette quantité échouent à cause de l'insolubilité de la cyamélide dans tous les dissolvants cryoscopiques.

Je me suis proposé de mesurer la chaleur de formation de ce corps pour la comparer à celle de l'acide cyanurique, polymère probablement moins condensé de l'acide cyanique. La cyamélide dont je me suis servi a été obtenue en broyant du cyanate de potassium avec de l'acide oxalique et en extrayant à l'eau bouillante, puis à l'eau alcaline ou acide, tous les produits solubles. La portion insoluble est desséchée d'abord à 100°, puis à 130° dans le vide jusqu'à poids constant. Ce corps amorphe, blanc, insoluble dans tous les dissolvants, sauf SO^4H^2 concentré, est de la cyamélide à un état de pureté suffisant. J'y ai dosé l'Az par la méthode de Dumas ainsi que le C et l'H :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	27,52	27,9
Hydrogène.....	2,49	2,32
Azote (Dumas).....	33,07	32,55

La cyamélide brûle très bien dans la bombe calorimétrique à condition qu'elle soit enflammée par un corps auxiliaire, qui était ici le collodion. Voici les résultats obtenus :

Poids de cyamélide.	Ch. de comb. rapp. à 1^{gr}.
	cal
0,4705	1629,5
0,6273	1638,3
Moyenne par gramme.....	1633,9

De ces résultats, on déduit :

	Vol. const.	Pr. const.
Chaleur de combustion par gramme....	1633^{cal},9	1633^{cal},8
» de formation »	»	1362^{cal},5

Si l'on se reporte aux résultats précédemment établis, on voit que la chaleur de formation de 1^{gr} d'acide cyanurique est

A pression constante..... 1289^{cal},8

Ces nombres contiennent une vérification importante du principe du travail maximum : la cyamélide se forme toujours par la polymérisation de l'acide cyanique, sans que jamais celle-ci engendre de l'acide cyanurique. Des deux réactions, c'est en effet la première qui est la plus exothermique. Voici également les nombres relatifs à la chaleur de polymérisation de 43^{gr} d'acide cyanique se transformant

En acide cyanurique.....	30^{Cal},4
En cyamélide.....	33^{Cal},5

CHAPITRE IV.

CYANAMIDE. — DICYANDIAMIDE. — CYANURAMIDE.

Cyanamide CAz^2H^2.

Le cyanamide est un corps très important, à cause de ses relations avec le cyanate d'ammoniaque et l'urée. On sait en effet, par les travaux de Bamberger, Smolka et Friedrich (1) que ce corps a pour formule $CAz(AzH^2)$ et que c'est par conséquent un véritable amide, qui doit présenter avec le cyanate d'ammonium les mêmes relations qui existent d'ordinaire entre un sel ammoniacal et un amide.

Au point de vue particulier qui m'occupe le cyanamide présente la propriété intéressante de donner, non pas un, mais deux polymères bien définis : le dicyandiamide qui a un poids moléculaire double et le cyanuramide dont la molécule est triple de celle du corps générateur.

Le procédé de préparation qui m'a paru le plus commode est celui qui consiste à désulfurer la sulfo-urée, à l'aide de l'oxyde de mercure. L'opération, même faite sur une centaine de grammes de $CSAz^2H^4$, réussit bien en suivant les indications de Drechsel (2); les différentes phases en sont d'ailleurs très faciles à suivre; mais on n'obtient ainsi que le produit dissous. On évapore aussi rapidement que possible, puis on laisse refroidir dans une atmosphère sèche. Pendant cette opération, même quand on acidule la solution, il se forme toujours une certaine quantité de dicyandiamide. Pour purifier le cyanamide, j'ai substitué au procédé de dissolution dans l'éther, la méthode suivante: la masse fondue est filtrée au travers d'un tampon de coton qui retient les produits polymérisés et les

(1) *Berichte*, 1890, p. 1850.
(2) DRECHSEL, *Journal f. prak. Chemie* 2e série, t. XI, p. 298.

corps étrangers solides, et laisse passer le cyanamide qu'on reçoit dans une atmosphère desséchée où il se solidifie. On obtient ainsi un produit blanc cristallisé, fondant, à 40°, en un liquide limpide légèrement jaunâtre : ce corps est totalement soluble dans l'éther, preuve qu'il est débarrassé de dicyandiamide. Voici les analyses que j'ai faites de ce corps avant de l'employer à des mesures calorimétriques.

Dosage d'Az (méthode Dumas) : 66,83 et 66,81 (Théorie 66,66).

Avant de déterminer sa chaleur de combustion, j'ai mesuré son poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique :

Dissolvant.....	153gr,1
Cyanamide.....	1,9177
Abaissement du point de fusion.....	1°,13

Ce qui donne 43,2 (théorie 42).

Le cyanamide brûle très bien dans la bombe calorimétrique; mais, en raison de l'extrême rapidité avec laquelle il absorbe l'humidité, il faut l'isoler de l'atmosphère de la bombe; j'y ai réussi en enveloppant le corps à brûler dans un sac en coton-poudre, fabriqué avec du collodion et fermé avec soin; ainsi protégé, le cyanamide est resté un quart d'heure sans changer de poids et l'expérience n'avait pas besoin d'être prolongée au delà de ce terme. Voici les résultats observés :

	Cal	cal	
Cyanamide :	1,3588	4090,6	Moyenne : 4090cal par gramme.
	1,2075	4069,04	
	1,4125	4097,62	
	0,9602	4102,8	

On déduit :

	Vol. const.	Pr. const.
	Cal	Cal
Chaleur de combustion moléculaire..	171,78	171,5
Chaleur de formation moléculaire...	—8,48	—8,2

Le cyanamide est donc un composé endothermique; sa formation n'a lieu que grâce à des réactions simultanées qui rendent l'ensemble positif. Cette propriété correspond à la grande instabilité du cyanamide, qui manifeste une tendance très marquée à se polymériser en dégageant de la chaleur.

J'ai mesuré la chaleur de dissolution dans l'eau du cyanamide. De nombreuses expériences faites à la température de 12° à 15° à des dilutions variant entre $1^{mol} = 7^{lit}$ et $1^{mol} = 15^{lit}$, m'ont donné des résultats concordants, dont les extrêmes sont $-3^{Cal},67$ et $-3^{Cal},55$ et dont la moyenne adoptée pour mesure du phénomène est $-3^{Cal},6$. On a donc

$$C + Az^2 + H^2 = CAz^2H^2 \text{ sol.} \ldots\ldots - 8^{Cal},2$$
$$C + Az^2 + H^2 = CAz^2H^2 \text{ diss.} \ldots\ldots - 11^{Cal},8$$

Il est à remarquer que c'est surtout en solution aqueuse que le cyanamide est instable; d'où la nécessité de l'isoler rapidement par évaporation. Les nombres que je viens d'indiquer permettent d'établir l'équation thermique correspondant à la formation du cyanamide :

$$CSAz^2H^4 \text{ diss.} + HgO \text{ sol.} = HgS \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} + CAz^2H^2 \text{ diss} \ldots\ldots + 25^{Cal},4.$$

C'est le résultat que j'annonçais plus haut.

Il semble qu'on peut préparer facilement le cyanamide par déshydratation de l'urée; en réalité, on n'y arrive qu'en chauffant l'urée avec du sodium, c'est-à-dire en employant un moyen très énergique (1). Ceci est conforme aux indications thermochimiques, car on voit facilement que

$$CO Az^2H^4 \text{ sol.} = H^2O \text{ liq.} + CAz^2H^2 \text{ sol.} \ldots - 20^{Cal},2$$

La chaleur de dissolution du cyanamide, dans les acides

(1) FENTON, *Chem. Soc.*, t. XLI, p. 262.

étendus et notamment dans l'acide chlorhydrique, est exactement la même qu'en milieu neutre; j'ai trouvé les nombres $-3^{Cal},56$ et $-3^{Cal},57$. Les acides étendus sont donc sans action sur le corps étudié; ce dernier n'a donc pas de propriétés basiques dans les conditions de cette expérience.

La combinaison du cyanamide avec les alcalis se fait au contraire très bien à l'état dissous. La dissolution du corps solide dans la potasse étendue donne lieu à un faible dégagement de chaleur; il y avait donc lieu, après l'avoir constaté, de mesurer le phénomène de la neutralisation.

1° *Potasse.* — A la solution de cyanamide dans l'eau on ajoute de la potasse équivalent à équivalent :

Premier équivalent de K OH	$+3^{Cal},71$ $+3^{Cal},73$	Moyenne $+3^{Cal},72$
Deuxième équivalent de K OH	$+0^{Cal},1$ environ	
Excès de K OH	Effet therm. nul.	

En ajoutant d'un seul coup de la potasse en excès, on dégage $+3^{Cal},9$.

Les nombres précédents sont vérifiés par ceux que donne la dissolution du produit solide dans l'alcali dissous : $+0^{Cal},17$ et $0^{Cal},23$, moyenne $0^{Cal},2$, ce qui donne pour la chaleur de neutralisation des deux liqueurs : $+3^{Cal},8$.

2° *Soude.* — Les résultats sont tout à fait les mêmes :

Première molécule de soude	$+3,55$	Total : $3^{Cal},6$
Deuxième »	$+0,05$	
Troisième »	$+0,00$	

La dissolution du produit solide ne donne lieu à aucun phénomène thermique; la neutralisation dégage donc $+3^{Cal},6$.

3° *Ammoniaque.* — Les résultats ne présentent avec ceux qui précèdent que les différences habituelles. Le

cyanamide solide dissous dans l'ammoniaque absorbe seulement $-2^{Cal},21$ au lieu de $-3^{Cal},6$; c'est donc que la neutralisation a dégagé $+1^{Cal},38$.

Le cyanamide en solution aqueuse se comporte donc comme un acide monobasique dont l'énergie serait comparable à celle de l'acide cyanhydrique; néanmoins, il peut donner des dérivés bimétalliques dont j'étudierai tout à l'heure un exemple; mais on sait que le dérivé disodique, par exemple, est décomposé par l'eau qui le ramène à l'état de sel monométallique, et ceci concorde avec les données numériques déterminées plus haut.

Combinaison argentique du cyanamide : l'argent-cyanamide.

Parmi les dérivés métalliques du cyanamide, la combinaison argentique est une des plus caractéristiques; c'est un réactif du cyanamide qui donne un précipité jaune quand on fait agir sur lui une solution d'AzO^3Ag ammoniacal. On sépare, par filtration, ce précipité des eaux-mères et on le sèche à température aussi basse que possible, c'est la combinaison biargentique CAz^2Ag^2; mais elle n'est presque jamais pure et sa teneur en Ag ne dépasse guère 82 pour 100, théorie 84,37. Pour obtenir le produit pur, on met en suspension dans l'eau froide le produit brut et on le décompose à froid par un excès d'acide azotique. La liqueur filtrée est précipitée peu à peu par de l'ammoniaque; en répétant plusieurs fois ce traitement, on a du cyanamide d'argent chimiquement pur. La teneur en Ag de celui dont je me suis servi, évaluée par la transformation en AgCl, s'élève à 84,20 et 84,1 pour 100, théorie 84,37.

Pour déterminer la chaleur de formation, j'ai employé les deux méthodes suivantes : 1° synthèse comme dans la préparation; 2° dissolution dans un acide étendu.

Dans le premier cas, les deux réactions suivantes :

$$C Az^2 H^2 \text{ diss.} + 2(Az O^3 Ag \text{ ammoniacal}) \text{ diss.} = 2 Az O^3 Az H^4 \text{ diss.} + C^2 Az^2 Ag^2 \text{ sol.} \ldots\ldots\ldots\ldots + 9^{Cal},64$$

$$Az O^3 Ag \text{ diss.} + p Az H^3 \text{ diss.} = (Az O^3 Ag \text{ amm.}) \text{ diss.} + 8^{Cal},05$$

conduisent au résultat cherché :

$$C + Az^2 + Ag^2 = C Az^2 Ag^2 \text{ sol.} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots - 50^{Cal}$$

Dans la deuxième série d'expériences, je me suis servi d'acide chlorhydrique.

Quand on fait réagir à froid un excès d'acide étendu sur $C Az^2 Ag^2$, celui-ci est entièrement décomposé; la liqueur est tout à fait limpide et tout l'Ag passe à l'état de chlorure, car l'acide azotique même bouillant n'enlève pas la moindre trace d'argent au précipité qui se forme de suite. La décomposition est donc intégrale et rapide; elle se prête très bien à des mesures calorimétriques : elle dégage $+ 19^{Cal},25$ (moyenne entre 19,1; 19,32 et 19,33) :

$$C Az^2 Ag^2 \text{ sol.} + 2 H Cl \text{ diss.} = 2 Ag Cl \text{ sol.} + C Az^2 H^2 \text{ diss.} \ldots + 19^{Cal},25$$

D'où l'on déduit l'équation de formation

$$C + Az^2 + Ag^2 = C Az^2 Ag^2 \text{ sol.} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 52^{Cal}$$

Ce dernier nombre est plus élevé que le précédent; mais on voit facilement que c'est lui qui a le plus de chances d'être exact, car le premier nombre $- 50^{Cal}$, déduit de la synthèse, résulte d'expériences plus complexes. Le dernier nombre $- 52^{Cal}$, au contraire, déduit d'une décomposition intégrale, est déterminé avec rigueur et mesure la chaleur de formation. Ce chiffre s'accorde avec les propriétés explosives du composé étudié; celui-ci, chauffé à l'air libre, se décompose violemment bien avant 200°. J'ai voulu voir s'il en serait ainsi en l'absence d'oxy-

gène : un poids connu de CAz^2Ag^2 fut enfermé dans un tube scellé où j'avais fait le vide; ce tube fut porté par degrés successifs à 360°; le corps ne manifestait aucune trace d'altération malgré un séjour de plusieurs heures à cette température et à un certain nombre de températures inférieures; son poids n'a pas varié et sa teneur en Ag est restée fixe. Ce même échantillon se détruit violemment à l'air libre, grâce sans doute à la chaleur dégagée par la combustion du carbone, laquelle porte à $+146^{Cal},3$ le phénomène thermique correspondant à cette destruction.

Dicyandiamide $(CAz^2H^2)^2$.

Le dicyandiamide $C^2Az^4H^4$ se produit à partir du cyanamide quand on évapore une solution aqueuse de ce dernier corps surtout en présence d'ammoniaque. Il se dépose peu à peu des lamelles cristallines qui n'ont plus du tout les propriétés du corps générateur; elles ne donnent plus avec l'azotate d'argent ammoniacal le précipité jaune caractéristique du cyanamide; au bout de trois ou quatre heures et, s'il y a lieu, après quelques évaporations successives, la polymérisation est totale et le rendement est théorique. Il suffit de faire cristalliser dans l'eau le produit brut ainsi obtenu pour avoir le dicyandiamide pur; avec quelques précautions, on l'obtient sous forme de lamelles rectangulaires magnifiques de plusieurs centimètres de longueur sur 3^{mm} ou 4^{mm} de largeur; ce corps fond à 205°.

Voici les résultats des analyses auxquelles il a été soumis :

Dosage d'azote (Dumas), et dosages de C et H.

	Trouvé.		Calculé.
C.....	28,62	28,67	28,57
H.....	4,85	4,79	4,79
Az.....	66,85	»	66,66

Avant de faire les déterminations calorimétriques sur ce corps, j'ai évalué son poids moléculaire par la méthode cryoscopique dans l'acide acétique :

Poids de dissolvant.....	100^{gr}
Poids de dicyandiamide.....	1^{gr},7139
Abaissement du point de congélation..	0°,8

soit

$$M = 83,5. \qquad \text{Théorie : } 84$$

Le dicyandiamide brûle très bien dans la bombe calorimétrique sans l'intermédiaire d'aucun combustible auxiliaire.

Voici les résultats obtenus :

	Par gramme. cal
1,4483.....	3923,21
0,9986.....	3912,8
1,2697.....	3926,7
Moyenne.....	3920,9

d'où l'on déduit :

	Vol. constant.	Pr. constante.
Chaleur de combustion moléculaire.	329^{Cal},35	328^{Cal},73
Chaleur de formation moléculaire...	»	—2^{Cal},23

En vue de mesurer la chaleur de dissolution dans l'eau, j'ai dû évaluer la solubilité du dicyandiamide; à 15°, il faut environ 4^{lit},5 d'eau pour dissoudre 1 molécule. La chaleur de dissolution s'élève à — 5^{Cal},77 (moyenne entre — 5,76 et — 5,77). On a donc

$C^2 + Az^4 + H^4 =$	$C^2Az^4H^4$ sol.....	—2^{Cal},20
»	$C^2Az^4H^4$ diss.....	—7^{Cal},95

Cyanuramide ou mélamine $(C\,Az^2H^2)^3$.

C'est le polymère triple du cyanamide; on peut l'obtenir à partir de ce dernier corps en provoquant sa polymérisation à température élevée : il suffit de chauffer le

cyanamide et le phénomène s'accompagne d'une élévation sensible de température et même d'une légère explosion; mais ce procédé n'est pas pratique et je ne l'ai utilisé que pour identifier le corps ainsi obtenu directement avec celui que j'ai préparé en plus grande quantité par le procédé suivant.

On chauffe à 250° un mélange de sulfocyanate de potassium et de sel ammoniac; il se fait sans doute du sulfocyanate d'ammoniaque qui se décompose en dégageant de grandes quantités de H^2S. Le produit brut ainsi obtenu est bouilli avec de l'eau et les eaux de ce traitement donnent, par évaporation, de la mélamine impure. Le rendement est toujours faible, car il se produit en même temps un corps blanc amorphe : le mélam, qui résiste au traitement à l'eau bouillante, même alcaline, et sur lequel je reviendrai tout à l'heure, car ce corps peut donner naissance à de la mélamine. Celle qu'on obtient par le premier traitement provient sans doute de la polymérisation ignée du cyanamide formé d'après la réaction

$$SC\,Az(AzH^4) = H^2S + CAz^2H^2.$$

On ne trouve pas trace de ce dernier corps; mais on sait que l'on se trouve dans des conditions où il se polymérise en mélamine.

Le cyanuramide brut est purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau; il est alors en gros cristaux incolores. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	28,42	28,52
Az.....	67,06 (Dumas)	66,66
H.....	4,71	4,76

Le cyanuramide, très soluble à chaud dans l'eau, l'est beaucoup moins à froid : à 15°, 1^{lit} d'eau dissout $0^{gr},29$ de mélamine, soit 1 mol. $= 43^{lit},5$. La chaleur de disso-

lution à la même température et pour une dilution de 1 mol. $= 50^{lit}$, est $-5^{Cal},05$ (moyenne entre $-5,04$ et $-5,06$).

Le cyanuramide brûle complètement dans la bombe calorimétrique et avec la plus grande facilité ; voici les résultats :

Poids de cyanuramide....	0,9816	3721,39	par gramme.
	1,4905	3721,46	
Moyenne.....		3721,4	pour la combustion de 1^{gr}.

Donc

	Vol. constant.	Pr. constante.
Chaleur de combustion moléculaire.	$468^{Cal},9$	468^{Cal}
Chaleur de formation moléculaire...	»	$+21^{Cal},9$

ce qu'on peut écrire

$$C^3 + Az^6 + H^6 = C^3Az^6H^6 \text{ sol.} \ldots\ldots\ldots + 21^{Cal},9$$
$$\text{»} \qquad C^3Az^6H^6 \text{ diss.} \ldots\ldots\ldots + 16^{Cal},85$$

La mélamine est un corps monobasique dont les sels sont stables en présence de l'eau ; j'ai déterminé la basicité de ce corps vis-à-vis de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique.

1° *Neutralisation par* HCl : $C^3Az^3H^6 = 50^{lit}$; $HCl = 2^{lit}$.

Dans une première série, la solution basique reçoit l'acide par demi-équivalents :

	I.	II.	Moyennes.
	Cal	Cal	Cal
Premier demi-équivalent.....	+3,42	3,47	3,45
Deuxième »	+3,26	3,40	3,33
Troisième »	+0,5	+0,3	+0,4
Quatrième »	+0,0	0,0	»

La neutralisation dégage donc $+ 6^{Cal},78$ à la première molécule d'acide et $+ 0^{Cal},4$ à la suivante.

Dans une seconde série la base reçoit l'acide, équiva-

lent à équivalent, à la même dilution que précédemment :

	I.	II.	Moyennes.
	Cal	Cal	Cal
Première molécule de HCl....	6,75	6,83	6,79
Deuxième »	0,4	0,37	0,38
Troisième »	0,0	0,0	»

Si, enfin, on ajoute d'un seul coup un grand excès d'acide, on obtient un dégagement de chaleur de $+6^{Cal},9$.

Ces nombres qui définissent la basicité de la mélamine, vérifient bien que c'est un corps monobasique dont le chlorhydrate est légèrement dissocié par l'eau; mais il suffit que l'eau soit acidulée pour que la dissociation cesse. On peut écrire l'équation de formation

$$C^3 + Az^6 + H^7 + Cl = (C^3Az^6H^6, HCl)\,diss.... \quad +63^{Cal}$$

2° *Neutralisation par l'acide sulfurique :*

$$C^3Az^6H^6 = 42^{lit}, \qquad SO^4H^2 = 4^{lit}.$$

L'acide est introduit dans la solution de mélamine en excès : il se produit un dégagement de chaleur de $+13^{Cal},22$, dont la moitié représente la basicité de la mélamine vis-à-vis de l'acide employé, soit $6^{Cal},61$.

Dans une autre série d'expériences, c'est l'acide qui est maintenu en excès; le dégagement de chaleur est le même, $+13^{Cal},3$.

La dilution ne paraît pas influer sur le phénomène, car si l'on neutralise une solution beaucoup plus étendue (1 mol. $= 100^{lit}$) on obtient les mêmes résultats : $6^{Cal},7$ et $6^{Cal},6$.

La moyenne de tous ees nombres représente la basicité de la mélamine dissoute vis-à-vis de l'acide sulfurique; soit $6^{Cal},64$, d'où l'on déduit l'équation de formation

$$C^6 + Az^{12} + H^{16} + O^4 + S = (2C^3Az^6H^6, SO^4H^2)\,diss. \quad +230^{Cal},4$$

La mélamine est donc, d'après ce qui précède, une base faible si on la compare aux alcalis ou aux oxydes des métaux alcalino-terreux qui dégagent, en se combinant aux acides envisagés, deux fois plus de chaleur qu'elle. Son énergie basique est comparable à celle de l'oxyde de plomb vis-à-vis de l'acide carbonique ou des acides organiques ($6^{Cal},6$ environ) et elle est supérieure à celle de l'hydrate de sesquioxyde de fer.

Le nombre indiqué plus haut pour la chaleur de formation du sulfate de mélamine dissous, présente une grande importance, car c'est sur lui que reposent les expériences d'identification des mélamines de diverses provenances; j'ai eu soin de le contrôler par deux expériences :

1° Une solution de sulfate de mélamine est traitée par la quantité correspondante de potasse; la dilution est calculée de façon que la base organique reste dissoute; on constate que

$$(C^3Az^6H^6)^2SO^4H^2\,\text{diss.} + 2KOH = SO^4K^2\,\text{diss.} + 2H^2O\,\text{liq.} + 2C^3Az^6H^6\,\text{diss}\ldots\ldots + 44^{Cal},5$$

ce qui donne, pour le nombre à vérifier, la valeur $230^{Cal},7$.

2° Une solution de sulfate de mélamine reçoit la quantité correspondante de $BaCl^2$; elle dégage $+37^{Cal},1$.

$$2(C^3Az^6H^6),SO^4H^2\,\text{diss.} + BaCl^2\,\text{diss.} = SO^4Ba\,\text{diss.} + 2(C^3Az^6H^6,HCl)\ldots\ldots + 37^{Cal},1$$

d'où l'on déduit, pour la quantité cherchée, le nombre 230^{Cal}.

Je prendrai pour chaleur de formation du sulfate, la moyenne, soit $230^{Cal},4$.

Outre les échantillons de cyanuramide préparés comme je l'ai dit tout à l'heure, soit par polymérisation directe du cyanamide, soit sans passer par l'intermédiaire de ce dernier corps, j'en ai préparé un troisième, à partir du mélam, ce résidu insoluble qu'on obtient dans le trai-

tement par la chaleur du sulfocyanate d'ammoniaque.

Le mélam $C^6H^3Az^{11}$, chauffé pendant quelque temps avec SO^4H^2 se transforme en sulfate de mélamine (1); pour obtenir ce dernier corps, on coule la préparation dans l'alcool; il se fait un précipité qu'on épuise à l'eau bouillante et qu'on purifie par cristallisations successives : c'est le sulfate de mélamine hydraté

$$(C^3Az^6H^6)^2, SO^4H^2, 2H^2O,$$

dont voici l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
SO^4H^2 pour 100	25,61	25,39

Ce sulfate est très peu soluble dans l'eau; il ne se dissout guère, à la température de 15°, qu'à raison de 1^{mol} dans 300^{lit}; malgré cela, on peut employer sa solution et répéter dans le calorimètre, l'expérience de neutralisation par un alcali, ou celle de la précipitation par un sel de Ba; dans les deux cas, on retrouve identiquement les résultats obtenus avec le sulfate de mélamine d'autres provenances. Je crois suffisante cette vérification de l'existence d'une seule mélamine, laquelle est bien d'ailleurs, comme on l'admet généralement, le polymère triple du cyanamide.

Comparons les chaleurs de formation et les chaleurs de combustion de l'acide cyanurique à celles du cyanuramide. La différence des chaleurs de formation est

$$48^{Cal},61 \times 3;$$

celle des chaleurs de combustion est $-82,6 \times 3$.

Si l'on fait la même comparaison pour les acides et les amides organiques, deux à deux correspondants, on trouve comme nombres analogues :

36^{Cal} environ pour les chaleurs de formation,
-72^{Cal} » » de combustion.

(1) JÄGER, *Berichte*, t. IX, p. 1554.

Ces nombres diffèrent notablement de ceux qui caractérisent le cas que j'envisage ici; ceci manifeste nettement l'écart qu'il y a entre l'acide cyanurique et le type acide organique.

Envisageons maintenant le phénol et l'aniline, qu'on peut, à un certain point de vue, regarder comme dérivant l'un de l'autre par la même substitution hypothétique, qui fait passer l'acide cyanurique à l'état de triamide; les différences correspondantes sont :

$$45^{Cal},7 \text{ pour les chaleurs de formation,}$$
$$-82^{Cal},5 \quad \text{» de combustion.}$$

Ces nombres sont voisins de ceux que j'ai indiqués plus haut et on trouve là un rapprochement entre la fonction de l'acide cyanurique et celle du phénol; on a déjà vu que les chaleurs de neutralisation de ces deux corps sont assez voisines.

Si l'on fait, au contraire, le même rapprochement pour l'acide cyanique (en adoptant le nombre très probable $+25^{Cal}$ pour la chaleur de formation), et l'amide cyanique ou cyanamide, on trouve $+33^{Cal},2$ pour la différence des chaleurs de formation, ce qui rapproche l'acide cyanique des acides propionique, butyrique, oxalique, etc..., caractérisés par un nombre voisin de ce dernier. D'ailleurs, la chaleur de neutralisation de l'acide cyanique dissous $+12^{Cal},2$, est du même ordre de grandeur que celle des acides envisagés, $+13^{Cal}$ environ.

On peut regarder ce fait comme donnant un argument sérieux en faveur de la formule

$$CAz(AzH^2).$$

On a aussi les éléments nécessaires pour comparer entre elles les chaleurs de combustion des composés chlorés et des composés amidés correspondants de la série

étudiée avec les corps analogues de séries différentes. Il a été établi :

Chal. de comb. de Cy^3Cl^3....	$292^{Cal},4$	Diff. $175^{Cal},6 = 58,5 \times 3$.
» de $C^3Az^6H^6$..	$468^{Cal},0$	

J'ai eu l'occasion de faire remarquer que la chaleur de combustion de l'amide acétique surpasse celle du chlorure de $+ 50^{Cal},4$, et que ce module de substitution s'applique également au chlorure cyanurique et au chlorocyanamide $C^3Az^3Cl(AzH^2)^2$; on est amené, dans le cas présent, par la différence des chiffres, à une conclusion différente : à savoir qu'on ne peut considérer le cyanuramide comme résultant du remplacement des 3Cl du chlorure cyanurique par $3AzH^2$. Dans la série cyanique, le module de la substitution envisagé est sensiblement inférieur; on a, en effet :

Chal. de comb. de CyCl.....	$126^{Cal},1$	Différence $45^{Cal},4$.
» de $CyAzH^2$...	$171^{Cal},5$	

De ce qui précède, il résulte qu'on ne peut envisager, au point de vue thermique, le cyanuramide comme un corps triamidé; et ceci s'accorde très bien avec ses propriétés de corps monobasique.

De la chaleur de formation du cyanuramide, j'espérais déduire la chaleur de formation du sel triammoniacal de l'acide cyanurique. On sait, en effet, que la chaleur d'hydratation d'un amide, avec formation du sel ammoniacal correspondant, est un nombre constant et voisin de $+ 2^{Cal}$. La chaleur de formation du cyanurate triammoniacal solide aurait été environ 239^{Cal}, mais ce nombre ne paraît pas établi avec certitude.

D'après les mêmes considérations, celle du cyanate d'ammonium solide serait $+ 64^{Cal},1$, et ce nombre a beaucoup de chances d'être exact.

CHAPITRE V

NITRILES ET LEURS POLYMÈRES.

Les nitriles ont été étudiés au point de vue thermique par MM. Berthelot et Petit, qui ont déterminé la chaleur de formation d'un certain nombre de ces corps : nitriles formique, acétique, propionique, ..., malonique, succinique, etc. J'ai cherché à obtenir les polymères triples de ces corps : ils se préparent par polymérisation directe avec formation simultanée d'un cyanure alcalin et d'un carbure d'hydrogène. Mes recherches ont porté sur le cyanure de méthyle ou acétonitrile et sur son homologue supérieur, le propionitrile. Je rappelle donc les constantes thermiques de ces corps.

1° Acétonitrile : CH^3CAz.

État liquide.	Chal. de comb. mol. à press. const..	$291^{Cal},65$
	Chal. de form. mol. à press. const..	$+ 0^{Cal},54$

2° Propionitrile : $C^2H^5.CAz$.

État liquide.	Chal. de comb. mol. à press. const..	$446^{Cal},7$
	Chal. de form. mol. à press. const..	$+ 8^{Cal},7$

On voit, de suite, que ces deux corps sont des homologues réguliers, puisque la différence de leur chaleur de combustion est $+ 155^{Cal}$.

On retrouvera cette conclusion à propos de leurs polymères, dont je vais exposer l'étude.

Cyanométhine $C^6Az^3H^9 = [CAz(CH^3)]^3$.

J'ai obtenu ce corps en faisant tomber goutte à goutte de l'acétonitrile pur sur du Na coupé en morceaux; l'ap-

pareil préalablement rempli de CO^2 est hermétiquement clos et l'on y établit une pression de 10^{cm} à 15^{cm} de mercure; la réaction commence d'elle-même et elle s'accompagne d'un abondant dégagement de C^2H^6; il se produit en même temps du cyanure de sodium et une partie de l'acétonitrile qui échappe à cette décomposition se polymérise; on a donc les deux réactions simultanées :

$$2\,CAz\,CH^3 + 2\,Na = 2\,Na\,CAz + CH^3.CH^3,$$
$$3(CAz\,CH^3) = C^3Az^3(CH^3)^3.$$

Quand le dégagement gazeux a cessé, on élimine par distillation l'acétonitrile non transformé et l'on dissout par l'eau le résidu qui s'est formé. Cette opération est toujours sans danger car le Na a entièrement disparu; l'eau bouillante dissout toute la masse et l'on peut, par refroidissement ou par des évaporations successives, recueillir la cyanométhine formée.

On peut aussi faire la séparation des deux substances dans l'alcool; mais le premier procédé est préférable, car il donne la cyanométhine plus pure.

En employant 60^{gr} de cyanure de méthyle et 10^{gr} de Na, on récupère 14^{gr} de ce cyanure; la masse brute, traitée par l'alcool, laisse un résidu de 19^{gr} de Na Cy; en l'évaporant, on obtient un corps cristallisé pesant 25^{gr} : c'est la cyanométhine brute, soit un rendement de 50 pour 100.

On purifie ce corps par des cristallisations dans l'alcool ce qui donne de gros cristaux bien formés; si l'on emploie le benzène comme solvant, on obtient le produit sous forme de petites écailles soyeuses. L'échantillon dont je me suis servi avait été purifié par ce procédé et a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	58,43	58,53
H.....	7,40	7,3

Ce corps fond à 180° et se sublime facilement.

J'ai déterminé sa chaleur de combustion dans la bombe calorimétrique; cette détermination a été assez laborieuse, car j'opérais d'abord sur un produit cristallisé dans l'alcool, puis pulvérisé et transformé en pastilles; sous cette forme, il ne se prête pas à la combustion : la pastille éclate à l'endroit où elle est en contact avec la spirale de fer, là où se produit l'inflammation; j'ai fait un grand nombre d'expériences, dont je n'ai pu tirer parti à cause de leur divergence : il y avait toujours des parcelles qui échappaient à la combustion. J'ai enfin réussi en employant la cyanométhine cristallisée dans le benzène et en enflammant la pastille au moyen d'une très petite quantité de coton-poudre interposée entre elle et la spirale. On obtient alors une combustion complète sans qu'il y ait trace d'oxyde de carbone.

Voici les résultats obtenus dans ces conditions :

Substance.	Chaleur de combustion de 1^{gr}.
^{gr}	^{Cal}
0,3027	6871,5
0,1729	6878,8
0,6422	6869,0
Moyenne...	6873,1

d'où il résulte

	Vol. const.	Press. const.
Chaleur de combustion moléculaire.	$845^{Cal},4$	$845^{Cal},8$
Chaleur de formation moléculaire...	»	$30^{Cal},5$

On en déduit la réaction génératrice :

$$5(CH^3.CAz)\ \text{liq.} + 2\,Na\ \text{sol.} = 2\,NaCAz\ \text{sol.} + C^2H^6\ \text{gaz.} + (CH^3.CAz)^3\ \text{sol.}\ \ldots\ldots\ +98^{Cal}$$

Ceci explique pourquoi la réaction s'amorce d'elle-même à la température ordinaire et devient de plus en plus tumultueuse.

Cyanéthine $C^9H^{15}Az^3 = (CAz\,C^2H^5)^3$.

La cyanéthine est le résultat de la polymérisation du cyanure d'éthyle; cette transformation se fait, comme la précédente, avec le secours de Na et en même temps qu'une portion de propionitrile est détruite.

J'ai mis en œuvre 8^{gr} de Na et 64^{gr} de propionitrile dont j'ai régénéré 14^{gr}. Le produit brut a été traité à l'eau bouillante qu'on laisse ensuite refroidir avant de décanter; l'opération, renouvelée jusqu'à ce que l'eau ne contienne plus trace de CAzNa, donne 22^{gr} de produit polymérisé pur qu'on fait cristalliser une dernière fois soit dans l'eau, soit dans l'alcool, soit dans le benzène. Ce corps fond à 189° et se sublime très facilement. Voici les résultats de son analyse élémentaire :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	65,20	65,45
H.....	9,04	9,09

J'ai éprouvé les mêmes difficultés que dans le cas précédent à réaliser des combustions calorimétriques complètes; j'y étais enfin parvenu en mélangeant ce corps dans un petit sac en coton-poudre avec un poids connu de camphre et en comprimant le tout très fortement. Cette combustion m'avait donné 7937^{cal} par gramme. C'est alors que je m'aperçus que la cyanéthine cristallisée dans le benzène et mise en pastilles se prête beaucoup mieux aux combustions; avec ce nouvel échantillon, j'ai obtenu les résultats suivants très concordants :

Substance.	Chaleur de combustion de 1^{gr}.
	cal
0,4232	7941,0
0,1723	7943,7
0,5019	7940,2
Moyenne.....	7941,6

d'où l'on déduit :

	Vol. const.	Press. const.
Chaleur de combustion moléculaire..	$1310^{cal},4$	$1311^{cal},7$
» formation » ..		$+54^{cal},5$

Je tirerai, dans la suite, les conclusions relatives au phénomène de la polymérisation, mais on peut remarquer, dès maintenant, que la cyanéthine et la cyanométhine sont des homologues réguliers comme leurs générateurs, car la différence entre les chaleurs de combustion des corps polymérisés est 465,9, soit $3 \times 155,3$.

DEUXIÈME PARTIE.

PHÉNOMÈNES THERMIQUES ACCOMPAGNANT LA POLYMÉRISATION.

Je me propose, dans cette seconde Partie, de comparer deux à deux les corps étudiés précédemment pour en déduire la mesure du phénomène thermique qui accompagne la polymérisation. Quoique, dans la plupart des cas, trois molécules se condensent en une seule, il ne faut pas s'attendre à voir ce phénomène mesuré par un nombre invariable. Outre la différence qui existe entre les diverses combinaisons étudiées comme, par exemple, le cyanate de Na et le nitrile acétique, il arrive presque toujours que la polymérisation s'accompagne d'un changement de fonction; les nombres qui résultent de mes déterminations mesurent donc la résultante de plusieurs phénomènes : 1° la condensation moléculaire; 2° la variation de la fonction chimique; 3° les changements d'état physique. En vérité, cette dernière cause ne joue pas ici un bien grand rôle, car la plupart des combinaisons étudiées (exception faite pour les sels métalliques des acides cyanique et cyanurique) sont comparables entre elles, puisque presque toutes sont liquides à l'état de composé cyanique et solides

après polymérisation. Les nombres que j'ai donnés se rapportent, en effet, à

Acide cyanique liquide.....	Polymères solides.
Éthers isocyaniques liquides ..	
Nitriles liquides.....	

Le cyanamide seul fait exception, puisqu'il est solide, comme ses polymères.

Mais on trouve des changements fréquents dans la nature chimique des composés cyaniques et des composés cyanuriques correspondants ; ainsi, par exemple, le cyanamide a des propriétés acides, tandis que le cyanuramide est une base ; les nitriles, neutres au point de vue de la formation des sels, donnent naissance à des corps qui sont basiques. Par contre, l'acide cyanique donne naissance à un corps, acide comme lui, et les sels de ces deux acides manifestent le même parallélisme dans leurs propriétés. Enfin les éthers isocyaniques se transforment en éthers isocyanuriques qui leur sont en tous points comparables. Je diviserai donc cette étude en deux Chapitres : le premier relatif aux corps dont la polymérisation n'altère pas la fonction chimique ; le second relatif à ceux où cette altération se manifeste. Je rapporterai, pour rendre la comparaison immédiate, les nombres mesurés au poids moléculaire des combinaisons cyaniques.

CHAPITRE I.

CHLORURES. ÉTHERS. ACIDES. SELS.

Chlorure cyanique et chlorure cyanurique.

Les résultats relatifs à ces corps sont :

	Chaleur de formation.
	Cal
Chlorure cyanique liquide.....	—26,9
$\frac{1}{3}$ Chlorure cyanurique solide...	+ 1,73
Différence.....	+28,63

Ce nombre $-12^{Cal},63$ représente donc la chaleur de polymérisation d'une molécule de chlorure cyanique; quoiqu'il soit assez élevé, le composé cyanique ne se polymérise pas quand il est absolument pur, ainsi que je l'ai montré. Mais il suffit d'une cause déterminante pour provoquer le phénomène qui va dès lors se poursuivant, par suite de l'exothermicité de la réaction; c'est le principe de la préparation du Cy^3Cl^3 dans laquelle CyCl d'abord formé disparait au bout de quelques jours.

Éthers isocyaniques et éthers isocyanuriques.

J'ai étudié parallèlement les éthers méthyliques et éthyliques, et j'ai trouvé :

		Cal
2.	$\frac{1}{3}$ Éther triméthylisocyanurique liquide.	$-22,8$
	$\frac{1}{3}$ » triéthylisocyanurique solide...	$-57,5$
	Différence.....	$34,7$
3.	$\frac{1}{3}$ Éther triméthylisocyanurique liquide.	$+31,0$
	$\frac{1}{3}$ » triéthylisocyanurique solide...	$+65,9$
	Différence.....	$34,9$

Ces deux différences sont identiques; les deux séries de composés se comportent de même, et le nombre moyen $+34^{Cal},8$ représente la chaleur de polymérisation de ces composés, et sans doute aussi de leurs homologues passant de l'état liquide à l'état solide. Ce nombre est assez considérable: c'est la moitié de la chaleur de formation d'une molécule d'eau; ceci est bien en rapport avec l'instabilité du composé méthylique liquide qu'il est presque impossible de conserver pendant plus de quelques jours. L'éther éthylique, au contraire, se comporte à peu près comme le chlorure; sous l'influence d'une cause déterminante, il se polymérise. Cependant il n'a pas, même à l'état de pureté, la stabilité du chlorure; j'ai bien pu conserver, pendant environ un an, de l'éther éthylisocyanique; mais, au

bout de ce temps, le corps solide y est apparu, sans causes visibles, et il a fini par absorber presque complètement le liquide.

Acide cyanique et acide cyanurique.

On peut ici comparer ces corps sous deux états différents : à l'état libre ou à l'état dissous. Dans le premier cas, on a :

	Cal
Acide cyanique liquide.....	+ 25
$\frac{1}{3}$ Acide cyanurique solide.....	+ 55,5
Différence.....	30,5

Cette différence est assez considérable, quoique moindre que celle que présentent entre eux les éthers; elle s'accorde au mieux avec l'instabilité bien connue de l'acide cyanique, qu'on ne peut pas conserver au-dessus de 0°. Il est à remarquer que la polymérisation de l'acide cyanique et celle de ses deux éthers sont mesurées par un nombre sensiblement constant, et que, cependant, ces trois corps ont une stabilité bien différente : nulle pour l'acide cyanique, très faible pour l'éther méthylique, assez considérable pour l'éther éthylique; elle va donc en croissant au fur et à mesure que le radical fixé sur l'acide augmente de poids, comme si les corps à chaînes complexes éprouvaient une plus grande difficulté à réaliser les changements de liaisons moléculaires qui accompagnent certainement la polymérisation. C'est là un fait assez général, mais il n'en est que plus curieux de remarquer, au moins pour le cas qui nous occupe, la constance du phénomène thermique résultant de la condensation.

Dans le cas où les corps comparés sont dissous, on a :

	Cal
Acide cyanique dissous.....	+ 37
$\frac{1}{3}$ Acide cyanurique dissous.....	+ 54,4
Différence.....	17,4

La chaleur de polymérisation est ici assez faible, et le phénomène n'a que peu de tendances à se produire. D'ailleurs, il paraît difficile à étudier en raison de la décomposition que subissent les solutions aqueuses d'acide cyanique.

Sels métalliques des acides cyanique et cyanurique.

Ces corps existent, pour la plupart, à l'état solide et à l'état dissous. Je ferai d'abord la comparaison à l'état solide.

	Cal
Cyanate de Na solide.....	+102,6
$\frac{1}{3}$ Cyanurate trisodique solide.....	+101,6
Différence.....	— 1,0
Cyanate d'Ag solide.....	+ 22,9
$\frac{1}{3}$ Cyanurate triargentique solide.....	+ 28,2
Différence.....	+ 5,3

Dans le premier cas, le phénomène est une absorption de chaleur, et dans le second un faible dégagement; dans aucun cas la polymérisation directe n'a lieu; on n'a jamais pu passer d'un cyanate au cyanurate correspondant d'une façon directe, et ceci s'accorde très bien avec le phénomène thermique, qu'on peut regarder comme étant pratiquement nul ou très faible.

A l'état dissous, on a :

	Cal
Cyanate de K dissous.....	+ 97,1
$\frac{1}{3}$ Cyanurate tripotassique dissous...	+106,8
Différence.....	+ 9,7
Cyanate de Na dissous.....	+ 97,8
$\frac{1}{3}$ Cyanurate trisodique dissous.....	+102,1
Différence.....	+ 4,3
Cyanate d'ammonium dissous.....	+ 68,9
$\frac{1}{3}$ Cyanurate triamm. dissous.....	+ 77,9
Différence.....	9,0

Les sels de sodium diffèrent de ceux de potassium et d'ammonium, qui sont caractérisés par le même nombre, 9^{Cal} environ, tandis que le phénomène de la polymérisation du cyanate de sodium est sensiblement moins exothermique.

Dans tous les cas, aussi bien à l'état solide qu'à l'état dissous, le phénomène thermique relatif à la polymérisation est toujours faible, parfois nul, sinon négatif; il n'atteint jamais 10^{Cal} et reste notablement inférieur au phénomène correspondant chez les corps où la polymérisation directe a été observée.

CHAPITRE II.

CAS OU LA POLYMÉRISATION MODIFIE LA FONCTION CHIMIQUE.

Amides. Nitriles.

Parmi les corps que j'ai étudiés, le cyanamide et les nitriles sont dans ce cas. Si l'on compare le cyanamide à ses deux polymères, le dicyandiamide et le cyanuramide, on trouve :

	État solide.	État dissous.
	Cal	Cal
Cyanamide.....	— 8,2	—11,8
$\frac{1}{2}$ Dicyandiamide...	— 1,1	— 3,97
$\frac{1}{3}$ Cyanuramide.....	+ 7,3	+ 5,63

1° *État solide.* — La polymérisation d'une molécule de cyanamide dégage donc $+ 7^{Cal},1$ quand elle donne du dicyandiamide, et $+ 15^{Cal},5$ quand elle engendre de la mélamine. Le dicyandiamide se trouve donc au milieu de l'intervalle thermique qui sépare les deux termes initial et final. On voit également que le cyanamide doit tendre plutôt vers le terme extrême que vers le terme intermédiaire, et les prévisions thermiques sont d'accord avec les

faits observés, car le cyanamide, chauffé à l'état solide, donne de la mélamine.

2° *État dissous.* — A l'état dissous, les nombres observés se classent à peu près de la même façon; une molécule de cyanamide dissous dégage, en donnant du dicyandiamide dissous, $+ 7^{Cal},83$, et, si elle se transforme en mélamine dissoute, $+ 17^{Cal},43$. Ici encore le dicyandiamide tient à peu près le milieu entre les deux autres corps, et n'aurait par conséquent que peu de chances de se former par condensation directe. Cependant, le cyanamide dissous se polymérise en dicyandiamide, surtout en présence d'ammoniaque; mais le rôle de ce dernier corps n'est pas bien établi.

Quoi qu'il en soit, on voit par ce premier exemple que, la polymérisation directe étant cependant possible et observée, le phénomène thermique est moindre que dans le cas des cyanates métalliques, où la polymérisation n'a jamais lieu.

On est donc conduit à cette conclusion : dans les cas où la polymérisation s'accompagne d'une variation de la fonction chimique, elle est directement possible, même quand elle ne correspond qu'à un faible dégagement de chaleur.

Les nitriles sont également des corps qui se polymérisent en modifiant leur caractère chimique. Voici les résultats observés :

	Cal
Acétonitrile liquide.....	+ 0,45
$\frac{1}{3}$ Cyanométhine solide.....	+10,2
Différence.....	9,75
Propionitrile liquide.....	+ 8,7
$\frac{1}{3}$ Cyanéthine solide.....	+18,2
Différence.....	+ 9,5

Dans les deux cas, le phénomène se traduit par le même dégagement de chaleur; il est assez difficile ici de se prononcer sur la tendance à la polymérisation, puisque toutes les fois qu'on la produit, on détruit en même temps une

partie du nitrile par une réaction exothermique qui vient tout au moins masquer, sinon aider, celle qui nous occupe. La chaleur de polymérisation des composés que je viens d'envisager est très voisine de celle du cyanamide en dicyandiamide ($7^{Cal},1$) et du dicyandiamide en cyanuramide ($8^{Cal},4$).

Étant donnée l'extrême différence qui existe entre les corps des deux séries, on est peut-être autorisé à considérer la moyenne de ces nombres, $8^{Cal},4$, comme mesurant approximativement le phénomène de chaque étape de la polymérisation dans les cas où celle-ci s'accompagne d'une modification de la fonction chimique.

On peut donc résumer ainsi qu'il suit la seconde Partie de ce Travail :

1° Dans tous les cas de polymérisation directe ou non, il y a dégagement de chaleur; à part un seul cas (cyanate de Na), où le phénomène semble se traduire par une absorption de chaleur en tous cas très faible et peut-être douteuse, le passage de l'état cyanique à l'état cyanurique s'accompagne d'un dégagement de chaleur; si l'on veut bien remarquer que, dans tous les cas, la polymérisation conduit à des produits plus stables que les produits générateurs, on trouve là une importante confirmation du principe du travail maximum.

2° Si l'on veut maintenant pénétrer dans le détail des nombres et les résumer, on constate que :

(α) Parmi tous les corps qui ne changent pas de fonction chimique, ceux qui sont susceptibles de se polymériser spontanément dégagent, de ce fait, au moins 30^{Cal}.

(β) Parmi les mêmes corps, quand la polymérisation dégagerait seulement 10^{Cal} ou moins, elle n'a jamais été observée.

(γ) Parmi les corps qui, au contraire, changent de fonction chimique, la polymérisation a lieu même quand le phénomène thermique correspondant ne s'élève qu'à 8^{Cal} ou 9^{Cal}; et dans ce cas le phénomène à peu près constant

est mesuré par le nombre $+ 8^{Cal}$ à 9^{Cal} environ, relatif à chacune des étapes observées.

RÉSUMÉ.

J'indique, en terminant, les principaux résultats auxquels m'a conduit cette étude :

1° J'ai déterminé les constantes thermiques de quelques composés cyaniques et d'un plus grand nombre de composés cyanuriques, dont quelques-uns sont nouveaux, ainsi que celles de quelques combinaisons intermédiaires entre ces deux séries.

2° J'ai déterminé par la méthode cryoscopique le poids moléculaire de quelques combinaisons cyanogénées et montré que les résultats coïncident avec ceux d'autres méthodes appliquées antérieurement.

3° J'ai vérifié, par la mesure des constantes thermiques, l'identité absolue entre divers échantillons de mêmes corps préparés par des voies tout à fait différentes, alors qu'on pouvait espérer révéler entre eux quelques différences (acide cyanurique de l'urée ou du Cy^3Cl^3; mélamine du cyanamide ou du mélam).

4° J'ai modifié le mode de préparation de l'acide cyanurique, et augmenté sensiblement le rendement.

5° J'ai fait ressortir les analogies que présente cet acide avec l'acide orthophosphorique vis-à-vis des alcalis, et montré que ces deux acides tribasiques mixtes (c'est-à-dire à basicités progressivement décroissantes) se comportaient de la même façon quand on les traitait par deux alcalis différents, dont l'un est l'ammoniaque.

6° J'ai montré que l'acide cyanurique, comme l'acide cyanique, est décomposable en acide carbonique et ammoniaque, en empruntant les éléments de l'eau.

7° J'ai été amené, par des déductions dont la variété donne du poids à mon argumentation, à conclure qu'il n'y a qu'un seul acide cyanique et un seul acide cyanurique, comme il n'y a aussi qu'un seul acide cyanhydrique, malgré

l'existence reconnue de deux séries de corps isomères dérivés de ces différents acides.

8° J'ai montré que les différents modules de substitution déduits de l'étude des différentes fonctions de la Chimie organique étaient souvent valables dans la série cyanique. Et ceci m'a conduit, entre autres, à confirmer pour le cyanamide la formule de constitution admise maintenant $CAz(AzH^2)$, tandis qu'autrefois on considérait ce corps comme $C(AzH)^2$.

9° J'ai constaté que le seul cyanurate monoammoniacal à peu près stable, le monosel hydraté est dissociable, et que la tension de dissociation du sel anhydre est considérable à la température ordinaire.

10° J'ai pu établir quelques règles présentant un certain caractère de généralité relativement à la polymérisation que je me proposais d'étudier, et pour lesquelles je renvoie le lecteur à la fin de la seconde Partie de ce Travail.

11° Je réunis ici en deux Tableaux : 1° les données thermiques établies au cours de ce Travail; 2° les résultats qu'on en déduit relativement à la polymérisation.

I. — *Chaleurs de formation à partir des éléments et chaleurs de combustion.*

		État solide.	
	État dissous.	Chaleur de combustion.	Chaleur de formation.
	Cal	Cal	Cal
Chlorure cyanique liq. $CAzCl$ (Berthelot).....	»	+ 126,1	— 26,9
Chlorure cyanurique solide $C^3Az^3Cl^3$.....	»	+ 292,4	+ 5,2
Acide cyanique.....	+ 37 (Berthelot).	»	+ 25,1
Cyanate de Na.....	97,8	»	102,6
Cyanate d'argent.....	»	»	22,9
Cyanate de baryum.....	x + 83,1	»	x + 98,0
Éther méthylisocyanique liq.	»	269,3	22,8
Éther éthylisocyanique liq...	»	424,4	31

		État solide.	
	État dissous.	Chaleur de combustion.	Chaleur de formation.
		Cal	Cal
Acide cyanurique anhydre..	163,2	220	166,4
» » hydraté..	»	»	307,9
Cyanurate monosodique anh.	213,5	»	218,3
Cyanurate monosodique hyd.	213,5	»	222,4
Cyanurate disodique anhydre	261	»	262,8
Cyanurate trisodique.....	306,3	»	304,8
Cyanurate monopotass. anh.	218,1	»	226,7
Cyanurate monopotass. hyd.	»	»	»
Cyanurate dipotassique.....	270,4	»	276,6
Cyanurate monoammon hyd.	»	294	264,9
Cyanurate monoargentique..	»	»	144,1
Cyanurate diargentique.....	»	»	119,2
Cyanurate triargentique....	»	»	84,8
Cyanurate monobaryt. hydr.	»	»	$x+451,2$
Cyanurate dibarytique hydr.	»	»	$2x+479,2$
Cyamélide (par gramme)....	»	1,63	1,362
Cyanamide solide.....	— 11,8	171,5	— 8,2
Argent cyanamide.....			— 52
Dicyandiamide.....	— 7,95	328,8	— 2,2
Cyanuramide (mélamine).....	+ 16,9	468	+ 21,9
Cyanométhine.....	»	845,8	30,5
Cyanéthine.....	»	1311,7	54,5

II. — *Chaleur de neutralisation de l'acide cyanurique.*

	Soude.	Potasse.	Ammoniaque.
	Cal	Cal	Cal
Première molécule.....	6,74	6,84	4,88
Deuxième molécule.....	4,12	4,2	1,65
Troisième molécule.....	1,74	2,1	1,0
Totaux.....	12,6	13,13	7,53

III. — *Chaleur de neutralisation du cyanamide dissous.*

1° Par la potasse..... $+3^{Cal},8$
2° Par la soude:..... $+3^{Cal},6$
3° Par l'ammoniaque..... $+1^{Cal},4$

IV. — *Chaleur de neutralisation de la mélamine.*

1° Par HCl..... $+ 6^{Cal},78$
2° Par SO^4H^2..... $+ 13^{Cal},22 = 2 \times 6^{Cal},6$

V. — *Polymérisation des composés cyaniques en composés cyanuriques (rapportée à une molécule de comp. cyanique).*

1° La fonction chimique est invariable.

	État dissous.	État actuel.
	Cal	Cal
Chlorure.....	»	+ 28,63
Ether méthylique.....	»	+ 34,7
Ether éthylique.....	»	+ 34,9
Acide.....	+ 17,4	+ 30,5
Sel de Na.....	+ 4,3	+ 1
Sel d'argent.....	»	+ 5,3
Sel de K.....	+ 9,7	»
Sel d'ammonium	+ 9,0	»

2° Modification de la fonction chimique.

	Se transforme en dicyandiamide.		Se transforme en mélamine.	
	État solide.	État dissous.	État solide.	État dissous.
	Cal	Cal	Cal	Cal
Amide.....	+ 7,1	7,83	$15,5 = 2 \times 7,7$	$17,43 = 2 \times 8,7$
Nitrile en CH^3 / Nitrile en C^2H^5	liquides se transformant en polymères solides		$9^{Cal},75$ / $9^{Cal},5$	

Le Gérant : GAUTHIER-VILLARS.

THÉORIE MOLÉCULAIRE DU FROTTEMENT DES SOLIDES POLIS;

PAR M. MARCEL BRILLOUIN.

1. C'est une opinion extrêmement répandue, presque universelle, parmi les physiciens qui se sont voués aux études thermodynamiques, que le frottement des solides est inexplicable par l'action de forces centrales, fonctions de la seule distance des molécules deux à deux. Je me propose de montrer le contraire : dans le glissement relatif de deux corps solides polis, une partie du travail moteur se convertit en force vive de mouvements moléculaires, imperceptibles comme mouvements, perceptibles seulement comme chaleur en se plaçant au point de vue de la *Théorie mécanique de la chaleur*.

2. Cette conversion de travail moteur en mouvement oscillatoire est fréquemment utilisée par les physiciens dans les laboratoires. L'exemple le plus connu est celui de la mise en mouvement d'une aiguille aimantée par le déplacement d'un aimant tenu à la main. Il suffit de décrire en détail les phases successives de ce phénomène pour bien comprendre le mécanisme du frottement des solides et les conditions dans lesquelles il se produit.

Un aimant permanent A est placé dans une certaine position P_1, avec une certaine orientation déterminée. A quelque distance se trouve une aiguille aimantée mobile M, suspendue par un fil de torsion, ou soumise à l'action directrice de la terre. Déplaçons *lentement* l'aimant A, suivant un chemin quelconque et ramenons-le à sa position primitive P_1 avec la même orientation.

Deux phénomènes très différents peuvent se produire :

1° Si le chemin décrit lentement par l'aimant A reste toujours assez éloigné de l'aiguille mobile M, cette der-

nière, déviée pendant le mouvement lent de l'aimant A, revient à son orientation initiale, sans vitesse, et s'y fixe, lorsque l'aimant a repris sa position et son orientation initiales;

2° Si le chemin décrit lentement par l'aimant A se rapproche beaucoup de l'aiguille mobile M, le phénomène peut être tout différent. L'aiguille mobile M est d'abord déviée; elle suit les déplacements de l'aimant A; la stabilité de l'équilibre de l'aiguille M, dans chacune de ses positions déviées, rendue manifeste par l'extrême brièveté de sa période oscillatoire, est d'abord accrue, passe par un maximum, puis décroît et devient nulle. A ce moment, l'aiguille mobile M, brusquement lâchée, se précipite vers une nouvelle position d'équilibre stable, plus ou moins éloignée de la première; elle se met à osciller. Ces oscillations persistent pendant qu'on ramène l'aimant A à sa position initiale.

Ainsi, dans ce second cas, l'aimant A étant revenu à son état initial, l'orientation d'équilibre de l'aiguille M est aussi redevenue la même; mais, au lieu de demeurer en repos, l'aiguille M oscille, avec une amplitude que l'on peut régler à volonté par un choix convenable du parcours de l'aimant A.

Le travail total dépensé pour mouvoir l'aimant A le long d'un chemin fermé est nul dans le premier cas; dans le second cas, il a une valeur variable avec le chemin parcouru et égale à l'énergie d'oscillation communiquée à l'aiguille M.

3. La seule description de cette expérience banale suffit pour nous permettre de formuler le principe suivant :

Un système mécanique isolé, soumis à des déformations lentes, et que l'on peut croire réversibles tant qu'on n'examine pas la stabilité des états d'équilibre dont la succession constitue le cycle, devient le siège de phénomènes irréversibles dès que le cycle comprend des états instables.

L'énergie cinétique qui résulte de ces états instables a en effet un signe fixe, indépendant du sens de parcours du cycle; si, faute d'une description suffisante des états successifs, ou d'un examen physique assez approfondi de l'état de tous les corps du système, on néglige d'évaluer cette énergie cinétique, on pourra croire à une disparition d'une partie du travail moteur, suivant le langage de l'ancienne Mécanique.

4. Cette remarque — qui est fondamentale dans toute la théorie moléculaire des combinaisons chimiques non réversibles — fournit l'explication du frottement des solides, comme on peut déjà le pressentir, et comme je vais le montrer avec précision, en établissant que les effets s'accumulent par la répétition d'un même cycle partiellement instable.

5. Reprenons la discussion de l'expérience précédente, ou plutôt d'un problème de Mécanique rationnelle correspondant.

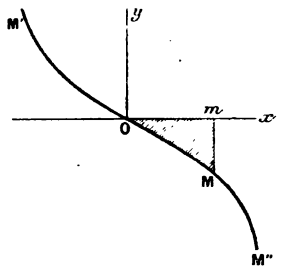
Un point mobile le long d'une droite est maintenu dans une position d'équilibre stable par l'action d'une force directrice dont la grandeur est représentée par l'ordonnée y de la courbe $M'MM''$, en fonction du déplacement x pris comme abscisse. Cette courbe passe par le point d'équilibre O; elle est comprise dans les angles $-xOy$, $xO-y$, puisque l'équilibre est stable à l'origine (*fig.* 1).

Si l'on écarte le point mobile jusqu'en m, le travail de la force extérieure au moyen de laquelle on a produit lentement cet écart est égal et de signe contraire au travail représenté par l'aire couverte de hachures OMm comprise entre l'axe des x, la courbe et l'ordonnée du point m. Cette aire, prise en signe contraire, représente également l'énergie potentielle du point arrêté en m, l'énergie totale du point oscillant après abandon sans vitesse en m, l'énergie cinétique au passage par la position d'équilibre O.

Faisons agir sur ce point mobile une force extérieure

émanant d'un système qui peut être déplacé lentement. Pour chaque position du système, la loi de distribution de la force projetée sur Ox est déterminée et peut être représentée par une courbe; cette courbe se déplace et se

Fig. 1.



déforme progressivement lorsque le système mobile passe d'une position à une autre (1); si le système parcourt une droite parallèle à Ox, la courbe représentative de la force se transporte sans se déformer.

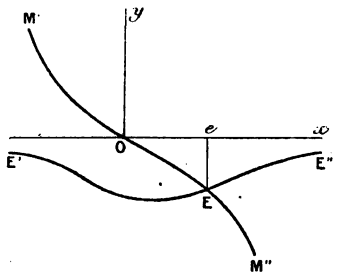
Traçons ces courbes, $E'E''$, sur la figure, en changeant le signe des ordonnées; par ce changement de signe, l'excès de l'ordonnée de la courbe $M'M''$ sur celle de la courbe $E'E''$ représente en grandeur et en signe la force totale à laquelle le point m est soumis pour une position donnée du système extérieur. La position d'équilibre est donnée par l'abscisse du point d'intersection des deux courbes. Cette position d'équilibre est stable si la force totale ramène vers cette position le point qui en a été temporairement éloigné; c'est-à-dire si la force totale est négative pour les déplacements à droite, positive pour les déplacements à gauche, ou encore si au voisinage du point d'équilibre E la courbe $M'M''$ coupe $E'E''$, comme elle coupe l'axe Ox

(1) On peut toujours trouver une infinité de champs de force conservatifs invariablement liés au système mobile, qui, par translation et rotation du système dans l'espace, produisent telle succession que l'on voudra des lois de force projetée sur Ox.

près de O, en descendant de gauche à droite. C'est le cas représenté sur la *fig.* 2.

Considérons le point mobile dans cette position d'équilibre *e* initiale; la force totale à laquelle il est soumis est nulle; déplaçons lentement le système extérieur : la force totale à laquelle le point mobile est soumis reste infini-

Fig. 2.



ment petite, et, pour un déplacement infiniment petit, son travail est infiniment petit du second ordre; la force vive acquise par le point est donc infiniment petite du second ordre pour un déplacement lent infiniment petit du premier ordre. En d'autres termes, le point mobile passe d'une position d'équilibre *e* à une autre position d'équilibre *e'*, sans vitesse.

6. Supposons maintenant que le système extérieur décrive lentement un chemin quelconque qui le ramène à sa position initiale, et que toutes les positions d'équilibre occupées par le point mobile soient stables; celui-ci sera à la fin du cycle ramené à sa position d'équilibre initiale *e*, sans vitesse. Le travail de la force directrice, représenté par une aire nulle, puisque la position d'équilibre finale est identique à la position initiale, est nul; le travail de la force extérieure, exactement égal et contraire à chaque instant à celui de la force directrice, est aussi nul.

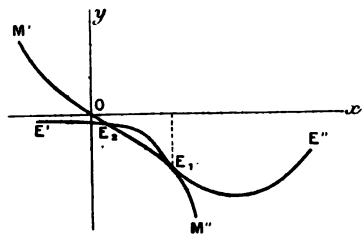
Dans le déplacement cyclique lent du système, le travail échangé entre le système et le point mobile, au bout

d'un cycle fermé quelconque, est nul, lorsque toutes les positions d'équilibre intermédiaire sont stables.

C'est la restriction implicitement contenue dans le dernier membre de phrase qui constitue la seule nouveauté de l'énoncé. Je vais insister maintenant sur la nécessité de cette restriction.

7. Partant toujours de la position d'équilibre stable, représentée par la *fig.* 2, je suppose que le déplacement du système extérieur nous amène à une position d'équilibre indifférent, caractérisée par la tangence des deux courbes M'M'', E'E''; pour un déplacement petit, mais fini, à partir de la position d'équilibre indifférent, l'équilibre est stable d'un côté, instable de l'autre côté, si les deux courbes ont un contact ordinaire et se touchent sans se traverser. Dans la *fig.* 3, le point E_1 est un point d'équi-

Fig. 3.



libre indifférent, stable pour les déplacements finis à droite, instable pour les déplacements finis à gauche.

8. Je dis maintenant qu'il existe nécessairement, du côté instable, au moins un nouveau point d'équilibre, et que celui-ci est stable.

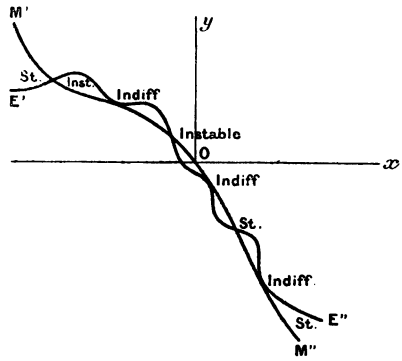
J'exclurai les cas, d'ailleurs rarement réalisables, où la force extérieure deviendrait infinie en un point du champ de mobilité du point *m*, ou deviendrait nulle dans une étendue finie de ce champ. Je regarderai en outre comme une propriété caractéristique des forces extérieures qu'elles sont nulles à distance infinie du système, tandis qu'au

contraire la force directrice devient infinie, ou au moins reste finie et croissante pour un grand déplacement du point mobile.

Enfin, à chaque position du point mobile, ne correspond qu'une seule détermination tant de la force directrice que de la force extérieure.

Dans ces conditions la courbe E'E'' ne peut pas être entièrement d'un même côté de la courbe M' M''; elle traverse donc toujours la courbe M'M'', au moins en un point, même lorsqu'elle a avec celle-ci un point de contact ordinaire. Lorsque le point E_1 est un point d'équilibre indifférent, stable à droite, la courbe E est à droite de la courbe

Fig. 4.



M'M'' dans le voisinage de ce point. Or à grande distance, à gauche, la courbe E a une ordonnée très petite; la courbe M a une ordonnée finie et positive ; la courbe E est donc placée par rapport à la courbe M comme l'axe des x, c'est-à-dire à gauche. Donc entre le point de contact mE_1 et l'infini, à gauche, la courbe E traverse un nombre impair de fois, au moins une fois, la courbe M. Le dernier point de croisement est nécessairement stable, au moins sur sa gauche.

Un raisonnement tout pareil s'appliquerait vers la

droite, si l'équilibre indifférent devenait stable à gauche.

En résumé, il y a toujours, avec les conditions imposées aux forces directrice et extérieure, soit au moins une position d'équilibre stable, soit deux positions d'équilibre extrêmes, dont chacune est stable au moins du côté des très grandes déviations extérieures à leur intervalle; ces deux positions peuvent être stables, instables ou indifférentes pour les déplacements compris entre elles; elles peuvent être séparées par un nombre quelconque de positions d'équilibre de caractère quelconque. La *fig.* 4 représente un cas de ce genre.

9. Cela posé, lorsque, par le déplacement du système, l'équilibre stable du point mobile devient d'abord indifférent, puis instable, le point mobile se précipite du côté instable, et, de ce côté, il finit toujours par rencontrer une position d'équilibre stable, à laquelle il parvient d'ailleurs avec une force vive finie; il la dépasse donc et se met à osciller autour de cette position. La force vive, au moment du passage par la première position d'équilibre stable, est finie, parce que cette force vive est représentée par l'aire comprise entre les deux courbes E et M depuis la position d'équilibre indifférent jusqu'à la première position d'équilibre stable, et que dans tout cet intervalle la courbe E est restée du même côté de la courbe M.

Donc, à partir du moment où une position d'équilibre indifférent est dépassée, la position d'équilibre stable du point mobile saute brusquement d'une quantité finie, sans passer par les positions intermédiaires; en même temps le point mobile jusque-là sans vitesse appréciable acquiert une force vive finie.

10. Supposons maintenant que le déplacement continue et que le cycle puisse s'achever sans nouvelle instabilité. L'évaluation du travail dans cette seconde partie du cycle, pour laquelle le point mobile oscille avec une grande amplitude, reste simple lorsque les déplacements

du système extérieur sont extrêmement lents, en comparaison des vitesses d'oscillation du point mobile. En effet, si le déplacement du système extérieur pendant la durée d'une ou plusieurs oscillations du point mobile est infiniment petit, le travail de la force extérieure sur le point mobile, pendant qu'il s'éloigne de la position d'équilibre m_1, est compensé pendant le retour à la position m_1, la force extérieure n'ayant changé entre deux passages inverses au même point que d'une quantité infiniment petite de l'ordre de la vitesse du système extérieur. Reste seulement le travail qui correspond au passage de la position d'équilibre initiale m_1 à la seconde position infiniment voisine m_2. Il en est de même de proche en proche, pour des positions d'équilibre stable que ne sépare aucun équilibre instable, ce que j'indiquerai en disant qu'elles appartiennent au même domaine. Donc, dans le mouvement infiniment lent du système extérieur, entre deux passages par des positions d'équilibre stable du même domaine, le travail des forces extérieures sur le point mobile oscillant est le même que si le point mobile occupait constamment sa position d'équilibre stable, à des erreurs près de l'ordre de la grandeur du déplacement du système extérieur pendant une oscillation du point mobile.

Dans le déplacement infiniment lent du système extérieur, le travail des forces extérieures, entre deux passages par des positions d'équilibre stable du même domaine, est égal et contraire au travail de la force directrice dans le même intervalle, à des quantités près de l'ordre du déplacement du système extérieur pendant une oscillation du point mobile. Au même ordre, *l'énergie cinétique maximum du point mobile n'est pas changée par le mouvement lent du système extérieur.*

11. Après le retour du système extérieur dans sa position initiale, la position d'équilibre du point mobile est la même qu'au début; mais celui-ci n'y est pas en repos; le

travail de la force directrice, depuis le repos initial dans cette position jusqu'à un quelconque des passages du point mobile par cette même position, est rigoureusement nul, la force directrice étant indépendante du temps. L'énergie cinétique du point mobile au moment où il passe par sa position d'équilibre a donc été tout entière acquise aux dépens du système extérieur. Le système extérieur a subi un travail résistant, au moment où, l'équilibre étant devenu indifférent, le point mobile a décrit rapidement, jusqu'à une nouvelle position d'équilibre stable, un parcours fini le long duquel la force directrice et la force extérieure avaient des valeurs différentes. Rien dans le reste du parcours fermé n'a pu restituer au système extérieur le travail ainsi perdu.

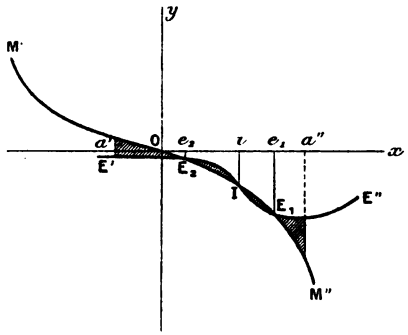
12. Montrons maintenant que l'échange d'énergie conserve le même signe et la même grandeur quel que soit l'état de mouvement initial du point mobile.

Nous avons vu plus haut (n° 10) que, dans le mouvement lent du système extérieur, le travail de la force extérieure a la même valeur pour le point en mouvement que pour le point en repos, tant que l'on peut suivre, sans saut ni interruption, la marche d'une position d'équilibre stable du point mobile. Il suffit donc d'examiner comment se comporte le point oscillant au moment où la position d'équilibre stable saute brusquement d'une position à une autre située à distance finie.

Tant que la position d'équilibre est unique et stable, aucune difficulté. Lorsqu'il y a une position d'équilibre instable I, en outre de la position d'équilibre stable E_1 que nous suivons par continuité le long de la branche de courbe $E''E_1$, et lorsque cette position est assez rapprochée pour que le point mobile atteigne ou dépasse I dans ses oscillations, le caractère de celles-ci change complètement. Ce changement peut se manifester dès la première apparition d'un point d'équilibre instable I à peine séparé du

point E_2, lorsque l'amplitude des oscillations est considérable. Le point mobile, parti de a'' sans vitesse, prend un mouvement accéléré jusqu'à la position d'équilibre

Fig. 5.



stable e_1, ralenti au delà; il arrive au point d'équilibre instable i avec une vitesse minimum, mais finie, dépasse ce point, se précipite d'un mouvement accéléré vers le point e_2 d'équilibre stable, dont l'existence a été démontrée (n° 8); il y arrive avec une vitesse maximum, généralement différente de celle qu'il a en e_1, le dépasse en se ralentissant, et s'avance jusqu'à une position extrême a' à gauche, d'où il revient en subissant les mêmes alternatives.

Les forces vives sont d'ailleurs mesurées aux points e_1, i, e_2, par les aires ombrées comprises entre les coordonnées e_1a'', ou e_1a' pour e_1; ia'' ou ia' pour i; e_2a'' ou e_2a' pour e_2, en tenant compte des signes, d'après la position relative des courbes E et M. En particulier, la force vive au point d'équilibre stable e_2 surpasse la force vive en e_1 d'une quantité mesurée par l'excès de l'aire ombrée e_2i sur l'aire ie_1.

13. Cela posé, continuons à évaluer le travail de la force extérieure en le rapportant à la position d'équilibre stable E_1, suivie par continuité, tant que celle-ci existe.

Ce travail est constamment égal, dans le déplacement lent du système extérieur, au travail de la force directrice. L'énergie cinétique du point mobile au moment où il passe par sa position d'équilibre du domaine de E_1 reste invariable malgré le déplacement du système extérieur. Nous pouvons continuer ainsi jusqu'à la dernière position d'équilibre stable du domaine E_1, position devenue indifférente par suite de la confusion de I avec E_1, la courbe E étant devenue tangente à la courbe M. A partir de ce moment, il faut prendre comme repère le second point d'équilibre stable E_2 (*fig.* 3). Ce point est entièrement défini par le déplacement du système extérieur; il est totalement indépendant de l'état de mouvement du point mobile.

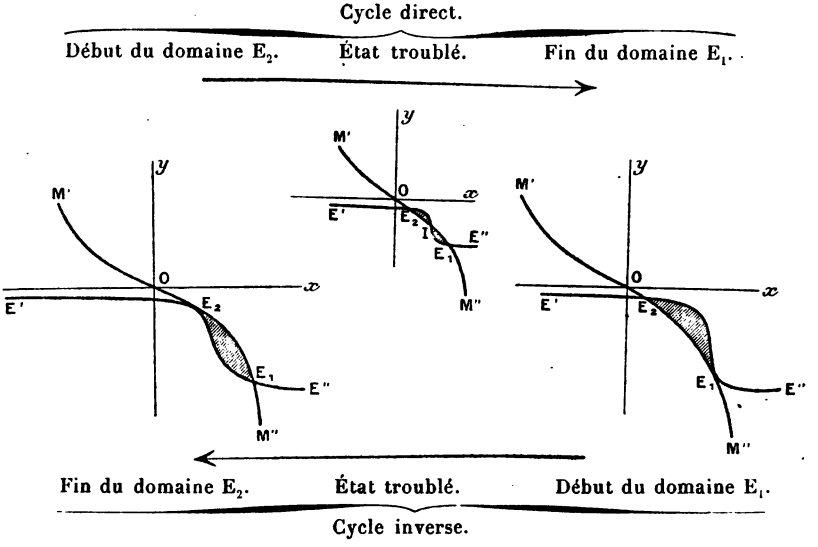
De même, l'aire comprise entre le point d'équilibre indifférent, limite du domaine stable E_1, et le point stable E_2 correspondant, est complètement déterminée par le déplacement du système extérieur, quel que soit le mouvement du point mobile. L'excès de la force vive au point E_2 (*fig.* 3) sur la force vive au point indifférent E_1 (*fig.* 3) est donc aussi défini par le déplacement du système extérieur, quel que soit le mouvement du point mobile. A partir du moment où le premier domaine d'équilibre stable s'est évanoui, cette énergie cinétique au point d'équilibre du deuxième domaine a acquis une valeur définitive, et demeure invariable dans les déplacements ultérieurs du système extérieur.

Donc à chaque cycle fermé décrit par le système extérieur, correspondent une perte d'énergie de ce système et un gain égal d'énergie du point mobile entièrement défini par le cycle décrit, indépendant de l'état initial de mouvement du point mobile. L'énergie gagnée par le point mobile est de l'énergie vibratoire, en transformation incessante de l'état potentiel à l'état cinétique.

L'énergie ainsi échangée croît proportionnellement au nombre de répétitions du même cycle.

14. *La transformation est irréversible.* — Imaginons en effet que le système extérieur se déplace lentement, en parcourant le même cycle en sens inverse. On observe d'abord les positions stables du domaine $E'E_2$ seules; ensuite le domaine E_1 commence à apparaître, atteint ou non par le point mobile suivant son amplitude oscillatoire; la position instable I entre les domaines E_1 et E_2 s'écarte de E_1 et se rapproche de E_2; enfin il atteint E_2, le domaine E_2 disparaît, le domaine E_1 subsiste seul.

Fig. 6.



Tant que le domaine E_2 a subsisté, l'énergie cinétique au passage par le point d'équilibre stable E_2 est demeurée constante; pendant la période de trouble, à partir du moment où l'amplitude atteint et dépasse le point instable I, et par conséquent (n° 9) dépasse aussi le point stable du domaine E_1, l'énergie cinétique au passage par le point d'équilibre stable du domaine E_1 varie constamment jusqu'au moment où le domaine E_2 disparaît (*fig.* 6 à gauche). A chaque instant l'énergie cinétique au passage

par le point E_1 *surpasse* l'énergie cinétique au point E_2 d'une quantité mesurée par l'excès de l'aire ombrée IE_1 sur l'aire IE_2 (*fig.* 6 au milieu), comme on le voit en répétant le raisonnement du n° 12, avec permutation des indices 1, 2, dont le rôle est interverti par suite du renversement du mouvement du système extérieur. Au moment où le domaine E_2 disparaît (*fig.* 6 à gauche), l'excès de l'énergie cinétique en E_1 sur l'énergie cinétique en E_2 atteint sa valeur maxima représentée par l'aire E_1E_2; à partir de ce moment, l'énergie cinétique au passage par la position d'équilibre stable du domaine E_1, seule subsistant, demeure fixe.

15. L'existence d'un domaine instable a donc pour conséquence un *accroissement* d'énergie du point mobile à chaque parcours du cycle, direct ou inverse; cet accroissement a une valeur fixe, déterminée, ⓓ, représentée par E_2E_1 (*fig.* 6 à droite) dans le parcours direct du cycle, quelle que soit l'énergie antérieure du point mobile; la valeur également fixe, ⅁, correspondant au même cycle parcouru en sens inverse, est représentée par l'aire E_2E_1 (*fig.* 6 à gauche), généralement différente de la première ⓓ. Il n'y a, en général, aucune relation de grandeur entre ces deux aires, si ce n'est que toutes deux s'annulent ensemble; cette conclusion est évidente quand le domaine instable compris entre les deux domaines stables est unique; elle est évidemment encore exacte pour les deux domaines stables extrêmes dont l'existence a été démontrée (n° 8), même lorsque des domaines stables sont intercalés entre des domaines instables, comme dans le cas représenté par la *fig.* 4. Car nous passons de proche en proche, d'un domaine stable au suivant par une succession d'états identique à celle qui a été décrite dans le cas le plus simple, et à chaque passage d'un domaine stable au suivant il y a *accroissement* de l'énergie cinétique du point mobile.

Sans examiner en détail ces états intermédiaires, il nous

suffit de constater que leur complication, quelque grande qu'elle puisse être, ne change rien aux conclusions relatives à l'ensemble du cycle fermé parcouru par le système extérieur, et au caractère irréversible de l'échange d'énergie entre ce système et le point mobile.

16. *Systèmes cycliques.* — Ces conclusions s'appliquent sans aucune modification aux échanges d'énergie entre deux systèmes définis par des variables géométriques, ou coordonnées généralisées, quelconques, pourvu que les forces qui correspondent à ces variables géométriques satisfassent aux conditions énoncées au n° 8, et que le système correspondant au point mobile soit défini par une seule variable géométrique; ce dernier système peut donc être un système monocyclique rigoureux d'Helmholtz, ou moyen de Boltzmann. On voit, en outre, comment des cycles de même famille peuvent être rigoureusement réversibles, tant qu'ils ne sont pas trop étendus (c'est-à-dire tant que les états d'équilibre, dont l'ensemble constitue le cycle, sont tous stables), et se transformer en cycles non réversibles, lorsqu'une partie des états d'équilibre du cycle devient instable. Il n'y a donc aucune absurdité mécanique à imaginer par exemple des corps élastiques doués d'une élasticité parfaitement réversible jusqu'à une certaine limite déterminée, et manifestant, au delà de cette limite, une irréversibilité de plus en plus accentuée. Plus ou moins difficile à mesurer expérimentalement, la limite de réversibilité serait parfaitement définie en théorie.

En Chimie, les températures d'inflammation des mélanges gazeux définissent une limite analogue; d'une manière générale, tous les phénomènes irréversibles, pour la coordination desquels M. Duhem a introduit d'une manière si générale la notion d'une résistance analogue au frottement solide, peuvent être classés tout aussi simplement d'après les vues purement mécaniques que je viens d'exposer.

17. Ces vues sont tout à fait différentes de celles que Maxwell a développées autrefois (*Encyclopédie britannique*, 9e édition, article *Constitution of matter*) au sujet des échanges de configurations d'équilibre inégalement stables.

Une configuration d'équilibre est définitivement remplacée par une autre, après un cycle; la répétition d'un même cycle produit donc des modifications de plus en plus petites, et le système tend vers un état limite, dans les vues de Maxwell.

Dans les vues que j'expose ici, la configuration d'équilibre du point mobile n'est pas changée après un cycle; mais l'énergie est augmentée : chaque répétition du même cycle produit la même addition d'énergie; il n'y a donc pas d'état limite, mais une addition indéfinie d'énergie au système mobile.

Cette opposition de caractères permettra de distinguer à quels phénomènes conviennent les vues de Maxwell ou les miennes. Le frottement des solides, jusqu'ici rebelle à toute explication mécanique, est l'exemple le plus typique que l'on puisse trouver; je vais montrer comment il résulte inévitablement de l'hypothèse moléculaire sur la constitution des solides.

18. *Frottement des solides.* — Considérons un corps cristallisé ayant une face plane, et supposons d'abord que les molécules constitutives de ce corps soient rigidement liées aux nœuds du réseau cristallin, et ne puissent aucunement s'en écarter. Quelle que soit la loi d'attraction de chaque molécule du cristal sur une molécule extérieure, *la fonction des forces de tout le cristal sur une molécule extérieure, très rapidement décroissante en fonction de la distance normale, mais avec des fluctuations, est périodique, dans tout plan parallèle à la face, comme le plan réticulaire de cette face elle-même.*

Dans tout plan parallèle à cette face, il y a un ensemble

de positions d'équilibre stable, aux nœuds d'un réseau plan identique au réseau de cette face; les pieds des normales abaissées de ces nœuds sur la face du cristal peuvent d'ailleurs occuper, par rapport aux nœuds de cette face, des positions quelconques, variables suivant la distance du plan considéré à la face.

La projection X de la force sur une droite quelconque Ox, parallèle à la face, est une fonction périodique de l'abscisse x, alternativement positive et négative. La dérivée $\frac{\partial X}{\partial x}$, également périodique, a une valeur maximum dans chaque période, certainement très faible à grande distance normale de la face, croissante à mesure qu'on se rapproche de cette face cristalline.

Pour un solide quelconque, non régulièrement cristallisé, le caractère alternativement positif et négatif de la force, à des intervalles de l'ordre des distances moléculaires, et l'ordre de grandeur du maximum de $\frac{\partial X}{\partial x}$, se conservent; mais la périodicité régulière disparaît; les intervalles successifs ne sont plus rigoureusement égaux; toutefois, la valeur moyenne d'un grand nombre d'entre eux se conserve dans toute l'étendue de la face étudiée.

19. Cela posé, considérons une molécule mobile rattachée à sa position d'équilibre par une force dont la courbe M'M'' définit la loi (*fig.* 7 et 8). A une petite distance D, plaçons la face plane du corps qui va jouer le rôle du système extérieur, et que nous déplacerons dans son propre plan.

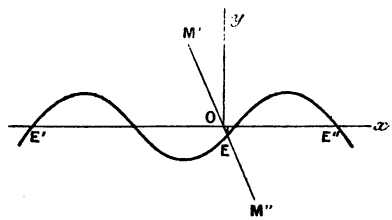
Supposons d'abord, pour la simplicité des graphiques, que la molécule mobile soit astreinte à rester sur une droite parallèle à la direction de translation de la face. Soit E'E'' (*fig.* 7 et 8) la courbe ondulée, à peu près périodique, qui représente la loi de la force extérieure projetée sur cette direction et changée de signe. La translation du corps (dont nous avons supposé les molé-

cules attachées rigidement à leur position d'équilibre dans le corps) se traduit, pour notre problème, par une translation égale de la courbe E'E''.

20. Lorsque la distance D est un peu grande, les ondulations de la courbe E'E'' sont très peu accentuées; quelle que soit la position de la courbe E'E'' par rapport à la molécule mobile, la pente de cette courbe au point d'intersection avec M'M'' est toujours moindre que celle de M'M''. Ce point d'intersection définit toujours une position d'équilibre stable, d'ailleurs peu éloignée de la position moyenne O.

Dans le transport lent du corps extérieur, après que celui-ci a avancé d'une distance moléculaire, aucun

Fig. 7.

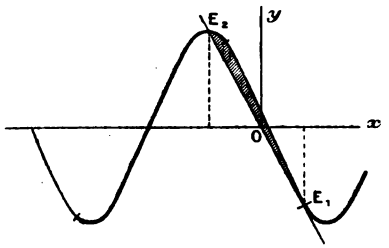


échange d'énergie n'a eu lieu entre le corps et la molécule mobile; la translation lente du corps n'est accompagnée d'aucune perte d'énergie; le corps ne subit aucun *frottement* de la part de la molécule mobile et ne change en rien l'énergie de celle-ci.

21. Lorsque la distance est petite, de l'ordre d'une distance moléculaire, et lorsque la nature du corps est convenable, les ondulations de la courbe E'E'' sont très accentuées; une partie des positions d'équilibre de la molécule mobile est stable, une autre instable. Les portions de la courbe E'E'' qui correspondent à l'équilibre instable sont marquées en trait léger (*fig.* 8). La position représentée sur la *fig.* 8 est la position limite pour le transport du

corps de gauche à droite; l'aire ombrée représente l'énergie acquise par la molécule mobile aussitôt que, par un léger déplacement, la position d'équilibre a sauté brusquement de la position E_1, indifférente, à la position stable E_2.

Fig. 8.



Le parcours d'une période, c'est-à-dire d'une distance moléculaire, équivaut rigoureusement à un cycle de notre description précédente (nos 8-13), si la distribution est rigoureusement périodique, le corps étant cristallisé; pour un corps amorphe, les cycles successifs diffèrent peu d'une certaine valeur moyenne, mais ne sont pas identiques.

Le travail perdu par le corps cristallisé après un certain parcours est égal à la perte par période, multipliée par le nombre des périodes contenues dans le parcours. Vu l'extrême petitesse des distances moléculaires, ce travail nous paraîtra perdu à un taux uniforme par unité de chemin parcouru, ce qui correspond bien à la notion d'un frottement indépendant de la vitesse; ce frottement dépend de la distance D et, par là, de la pression. Nous y reviendrons ultérieurement (n° 24).

22. Rendons à la molécule mobile sa liberté complète autour de sa position d'équilibre naturelle; les trois libertés qui en résultent ne changent rien d'essentiel au résultat. Sous l'action d'un corps extérieur, la molécule s'écarte de sa position d'équilibre naturelle; la position

d'équilibre déviée est toujours stable, quelle que soit la situation de la molécule mobile par rapport aux molécules du corps, quand la distance est sensiblement supérieure à une distance moléculaire. Au contraire, lorsque la distance de la molécule au corps est de l'ordre d'une distance moléculaire, il y a des situations relatives dans lesquelles l'équilibre de la molécule mobile est instable.

Pour un déplacement du corps le long d'une ligne droite définie, le lieu des positions d'équilibre, tant stables qu'instables, de la molécule est, en général, une hélice plus ou moins irrégulière, dont le pas est égal à une distance moléculaire. Dès qu'il y a des domaines instables, périodiquement répartis le long de cette hélice, toutes les conclusions précédentes subsistent.

23. Au lieu d'une seule molécule mobile, prenons maintenant un deuxième corps formé d'un grand nombre de molécules M associées les unes aux autres; la force directrice qui agit sur chacune d'elles provient de toutes les autres et en particulier des plus voisines; comme chaque molécule continue à faire partie du corps, la position moyenne autour de laquelle elle oscille est une position d'équilibre stable. Approchons-en un autre système de molécules; celui-ci exerce des actions qui, au voisinage de chacune des molécules superficielles, sont répulsives, mais plus loin sont attractives, et qui, dans un plan parallèle à la surface du corps, sont périodiquement variables en passant par zéro. Ces forces E, d'origine moléculaire comme celles qui maintiennent les molécules M dans leur position moyenne, sont nécessairement de même ordre de grandeur, du moins lorsque la distance normale des molécules M à la surface du corps E sont de l'ordre des distances moléculaires, c'est-à-dire lorsque les deux corps se touchent.

24. Cherchons à comparer le frottement à la pression totale exercée par les corps l'un sur l'autre.

J'ai montré ailleurs (¹) que les actions mutuelles des molécules s'étendent à plusieurs distances moléculaires, mais pas à un très grand nombre. L'existence même du solide exige que l'action de l'ensemble d'un corps terminé par une face plane, sur une molécule, soit répulsive aux distances inférieures à une distance moléculaire et attractive aux distances plus grandes.

Lorsque les deux corps ont des surfaces *rigoureusement* planes, à moins d'une distance moléculaire près; lorsque ce sont des cristaux de même nature chimique, de même système, de même orientation, on peut penser qu'en les appliquant assez fortement l'un sur l'autre, leurs molécules trouveront toutes à se placer dans des positions d'équilibre stable simultanément, et les deux cristaux se souderont dès qu'on les aura assez rapprochés.

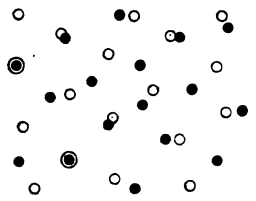
25. Mais si ces conditions ne sont pas toutes satisfaites, en particulier si les corps sont amorphes, et par conséquent à distances moléculaires irrégulières dans la face limite; si les plans limites, même parfaits au point de vue optique, ont des imperfections de l'ordre de plusieurs distances moléculaires, les deux corps ne se toucheront pas par toute leur surface, et, en outre, dans les surfaces de contact, les positions relatives des diverses molécules de l'un des corps ne correspondront pas à celles de l'autre; les projections des molécules superficielles de l'un des systèmes (cercles blancs) (*fig.* 9) tomberont tantôt sur une molécule superficielle de l'autre (cercles noirs), tantôt à égale distance des plus voisines, ou dans toute autre situation.

Or, s'il y a répulsion entre les molécules qui se projettent l'une sur l'autre, il y aura généralement attraction, normale ou oblique, entre une molécule et celles au milieu desquelles elle se projette.

(¹) *Tensions superficielles et formes cristallines d'action moléculaire* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, décembre 1895).

L'état amorphe a donc pour conséquence que l'action mutuelle, à travers un élément de surface quelconque, des deux corps en contact est sensiblement nulle, dans le sens normal.

Fig. 9.



On exagérera l'influence des actions répulsives en rapprochant les parties en contact à une distance *inférieure* à la distance moléculaire moyenne, au moyen d'une pression extérieure.

26. Les actions lointaines étant faibles, les seules molécules qui puissent passer par des positions instables, sous l'influence du corps extérieur, sont celles de la couche superficielle extrême; toutes les autres n'ont que des positions d'équilibre stables. En revanche, dès qu'une pression est exercée, qui rapproche une partie des molécules des deux corps à une distance inférieure à la distance moléculaire moyenne, l'extrême rapidité avec laquelle doit croître la force répulsive, eu égard à la faible compressibilité des solides, rend extrêmement probable une très grande rapidité de variation de la force dans le sens tangentiel, entre une molécule et la molécule voisine; c'est précisément la condition nécessaire pour que des positions d'équilibre instable apparaissent, et qu'il y ait par conséquent dépense de travail moteur dans le glissement, et conversion de ce travail disparu en énergie vibratoire moléculaire, ce que dans la Théorie mécanique de la chaleur on regarde comme correspondant à la chaleur.

27. Par cette description nous retrouvons bien la nature du phénomène, c'est-à-dire la disparition de travail et

l'apparition de chaleur, suivant un mode irréversible, quand on frotte deux corps en contact ; cet échange paraît croître quand les deux corps sont plus fortement serrés l'un contre l'autre. Quant à la loi d'action en fonction de la pression totale et de la surface de contact, il faudrait pour la retrouver donner aux hypothèses moléculaires une précision quantitative que je ne veux pas atteindre dans cet exposé.

On peut se demander, d'ailleurs, si la proportionnalité du frottement à la pression totale est une loi physique assez sérieusement établie pour servir de point de départ à des études moléculaires. L'hypothèse analytique la plus simple conduirait plutôt à soupçonner une loi de frottement telle que $f = A\sqrt{P - P_0}$.

28. L'égalité de l'action et de la réaction *apparente* ou *moyenne* résulte ici de ce que toute notre théorie ne fait intervenir que les déplacements relatifs des deux corps.

29. La théorie conduit à localiser avec précision le dégagement de chaleur dans la couche moléculaire la plus superficielle. Ce caractère est en rapport avec les déformations bien connues qu'éprouvent les surfaces de verre par un travail ininterrompu. La surface travaillée se maintient chaude pendant le travail et prend la forme du bassin. Refroidie, elle s'est contractée, et la courbure a changé, elle est devenue moins convexe ou plus concave.

Si l'on pouvait déposer une couche mince *adhérente* d'une substance sur une autre, si mince qu'on la suppose, elle définirait entièrement le frottement.

30. En outre, la théorie montre que *le dégagement de chaleur peut être unilatéral*, c'est-à-dire n'avoir lieu que dans une seule des deux substances en contact frottant puisque nous avons pu faire toute la théorie en supposant les molécules de l'un des corps invariablement

liées à leur position moyenne. Sans aborder ici la théorie, un peu plus délicate, de deux corps dont les molécules oscillent avec des périodes de même ordre, on peut prévoir que le phénomène conservera ses principaux caractères; comme les durées d'oscillation n'auraient aucun rapport fixe pendant la translation, et vu l'extrême lenteur de celle-ci les molécules de l'un et de l'autre corps passeront un grand nombre de fois, simultanément, par des positions très voisines de leurs positions d'équilibre, même pour un très court déplacement du corps extérieur. L'échange de travail obéira donc aux mêmes lois. Donc, dans le glissement de ces deux corps, il pourra fort bien arriver que les molécules de l'un des corps seulement aient à parcourir un domaine instable, tandis que les molécules de l'autre corps ne rencontreront que des positions d'équilibre stable.

Au point de vue expérimental, la question, jamais abordée je crois, de la répartition de la chaleur entre les deux corps frottants prend un intérêt nouveau.

31. Je ne voudrais pas vendre la peau de l'ours; je ne puis pourtant pas éviter de signaler tout l'intérêt qui s'attache à une théorie moléculaire du frottement, pour la recherche d'une théorie moléculaire du développement de l'électricité statique, ainsi que du courant électrique, surtout quand les actions invoquées pour cette explication du frottement sont tout à fait analogues à celles par lesquelles on peut se représenter les actions chimiques irréversibles. Il y a déjà longtemps que j'ai été amené à fixer mon attention sur la non-isotropie des mouvements vibratoires superficiels, comme pouvant jouer un rôle dans l'explication des phénomènes électrostatiques; sur les changements brusques de phase, ou plutôt sur la dissymétrie possible des mouvements vibratoires, aller et retour, dans l'explication des courants électriques.

J'espère maintenant arriver à donner à ces vues, encore

vagues, une précision suffisante pour qu'elles méritent d'être exposées.

Je commencerai toutefois par la théorie du frottement des liquides.

RECHERCHES SUR LE GLUCINIUM ET SES COMPOSÉS;

PAR M. F. LEBEAU.

GÉNÉRALITÉS.

La découverte de l'oxyde de glucinium a été faite par Vauquelin en 1798 (1).

A la suite d'une observation de Haüy, sur la grande conformité de structure et de propriétés que présentaient le béryl et l'émeraude, alors considérés comme deux espèces minéralogiques différentes, Vauquelin entreprit l'analyse de ces deux minéraux et put les identifier. Ce travail analytique permit au savant chimiste de découvrir un nouvel oxyde métallique auquel il donna le nom de *glucine*. Il en fit connaître les principales propriétés et indiqua un moyen de le séparer de l'alumine qui l'accompagne dans l'émeraude.

Après Vauquelin, un certain nombre de savants étudièrent les propriétés de la glucine et de ses composés, sans qu'aucun fait saillant vînt enrichir son histoire. Citons toutefois une tentative infructueuse de Humphry Davy (2), qui chercha à isoler le métal de cette

(1) VAUQUELIN, *De l'aigue-marine ou béryl, et découverte d'une terre nouvelle dans cette pierre* (*Annales de Chim. et de Phys.*, 1re série, t. XXVI, p. 155.

(2) DAVY, *Recherches électrochimiques* (*Annales de Chim. et de Phys.*, 1re série, t. LXXV, p. 148).

nouvelle base, en appliquant sa méthode si féconde d'électrolyse.

En 1828, Wœhler (1) et Bussy (2) obtinrent presque simultanément le glucinium, en faisant réagir le potassium sur le chlorure de glucinium, qu'ils préparaient par l'action d'un courant de chlore sur un mélange de glucine et de charbon. Ils le décrivirent comme une poussière gris foncé ou brune, prenant l'éclat métallique sous le brunissoir. Ils indiquèrent en outre quelques-unes de ses propriétés chimiques.

Debray (3) publia, en 1855, le travail le plus complet qui ait été fait sur le glucinium. Il remplaça, dans la préparation du métal, le potassium par le sodium, sur lequel il faisait réagir la vapeur du chlorure. La réaction, utilisée par Debray, se retrouve d'ailleurs dans tous les procédés publiés ultérieurement, qui n'en sont que des variantes expérimentales.

Dans ces dernières années, à cause de la manipulation difficile du chlorure de glucinium, on a tenté de lui substituer les fluorures doubles du glucinium et des métaux alcalins (4).

Malgré tous les essais tentés pour obtenir le glucinium pur, la préparation de ce métal est restée une opération délicate. En outre, les différents chimistes qui s'en sont occupés ne sont point d'accord sur les propriétés physiques et chimiques qui lui sont attribuées. De nouvelles recherches sur ce sujet nous ont paru nécessaires.

Les sels de glucinium sont assez bien connus. Plusieurs d'entre eux ont été obtenus très purs et parfaitement cris-

(1) Wœhler, *Sur le glucinium et l'yttrium* (*Ann. de Pogg.*, t. XIII, p. 577).

(2) Bussy, *Préparation du glucinium* (*Journal de Chim. médicale*, t. IV, p. 453).

(3) Debray, *Du glucinium et de ses composés* (*Annales de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XLIV, p. 5).

(4) Krüss et Moraht, *Annalen der Chemie*, t. CCLX; p. 161.

tallisés. Au contraire, ses composés binaires sont bien moins étudiés et certains n'ont pas encore été préparés.

Le glucinium a cependant déjà donné lieu à d'ardentes discussions parmi les savants. Dès les premiers essais de classification des éléments et surtout depuis l'apparition des théories de M. Mendeleeff, on peut dire que la plupart des chimistes qui se sont occupés du glucinium ont eu surtout comme objectif la recherche des analogies ou des différences que pouvait présenter ce métal avec les métaux auprès desquels il se trouvait classé. Sa valence a été très discutée et l'est encore, bien que les expériences récentes faites sur ce sujet permettent d'admettre sa bivalence.

Dès le début de nos recherches, nous avons été frappé par les caractères vraiment spéciaux que présentent le glucinium et ses combinaisons, et par la difficulté que présente son classement en se basant sur des caractères moins abstraits que la valence. Nous avons alors été conduit à donner présentement à nos recherches un caractère purement expérimental et en dehors de toute idée préconçue sur la place que doit occuper le glucinium dans la liste des corps simples.

L'emploi du four électrique de M. Moissan nous a fourni un nouveau moyen d'investigation et nous a, en outre, permis de préparer une quantité de glucine suffisante pour entreprendre un travail de longue haleine.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ici ma profonde gratitude à mon cher maître, M. Henri Moissan, dans le laboratoire duquel j'ai effectué ces recherches, et qui n'a cessé de me prodiguer ses encouragements et ses bienveillants conseils.

Nous diviserons le présent Travail en quatre Parties :

1° Analyse et traitement de l'émeraude. Extraction et purification de la glucine.

2° Propriétés de la glucine pure. Action des réducteurs. Carbure de glucinium. Borocarbure de glucinium.

3° Composés halogénés de glucinium.

4° Préparation électrolytique et propriétés du glucinium cristallisé. Alliages de glucinium.

PREMIÈRE PARTIE.

ANALYSE ET TRAITEMENT DE L'ÉMERAUDE. EXTRACTION ET PURIFICATION DE LA GLUCINE.

Le glucinium se rencontre toujours dans la nature sous forme de combinaisons oxygénées et surtout à l'état de silicates complexes. Le minéral le plus répandu renfermant une quantité notable de glucinium est l'émeraude ou béryl $6SiO^2Al^2O^3, 3GlO$. Bien que le traitement de ce silicate, difficilement attaquable, soit assez pénible, nous l'avons choisi de préférence aux autres minerais de glucinium à cause de son abondance relative.

Nous avons employé l'émeraude commune, provenant de la commune de Chanteloube (Haute-Vienne). Cette émeraude se présente en fragments plus ou moins bien cristallisés, volumineux et généralement peu colorés.

Nous en avons fait tout d'abord l'analyse complète, afin de bien reconnaître les impuretés que nous aurions à éliminer dans la suite de nos traitements. Cette analyse nous a permis d'indiquer l'existence de quelques substances qui n'avaient pas encore été signalées dans l'émeraude de Limoges, notamment le manganèse, l'acide phosphorique, l'acide titanique et le fluor libre.

Analyse de l'émeraude. — L'analyse a été faite sur un échantillon moyen, provenant de 30^{kg} d'émeraude triée avec soin et pulvérisée.

Nous avons dosé la silice directement en prenant quelques précautions, que nous croyons utile d'indiquer. Le minéral était attaqué par huit à dix fois son poids de po-

tasse pure, au creuset d'argent, en chauffant doucement jusqu'à fusion tranquille. Le liquide est coloré en vert par le manganèse; on portait ensuite au rouge sombre et l'on arrêtait l'opération lorsque la matière se solidifiait partiellement en prenant une teinte brune. Le contenu du creuset était repris par de l'acide chlorhydrique étendu, et le liquide filtré évaporé au bain-marie. L'attaque était toujours complète; il ne restait, comme matière insoluble, qu'une très petite quantité d'argent provenant du creuset.

Il est indispensable d'insolubiliser la silice au bain-marie ou à une température peu supérieure à 100°, de façon à éviter la teinte rosée que prend la silice par suite de la décomposition partielle du chlorure de fer. Nous avons constaté qu'à une température plus élevée une partie parfois assez notable de la silice redevenait soluble dans les acides. Il est vraisemblable que cette silice, chauffée au-dessus de 100°, peut se combiner avec les bases provenant de la décomposition des chlorures hydratés et fournir des combinaisons attaquables par les acides étendus.

Pour doser les bases, nous avons éliminé la silice sous forme de fluorure de silicium, en reprenant directement le produit de l'attaque à la potasse par l'acide fluorhydrique, ensuite par l'acide sulfurique.

La séparation de la glucine et de l'alumine a été faite par le carbonate d'ammonium; la méthode par la potasse indiquée par MM. Hautefeuille et Perrey (1), pour l'analyse de leur émeraude artificielle, nous ayant paru beaucoup plus délicate, par suite du rôle considérable qu'y joue la concentration des liqueurs. Toutefois, pour avoir

(1) HAUTEFEUILLE et A. PERREY, *Sur les combinaisons silicatées de la glucine* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XX, p. 447).

des résultats satisfaisants avec la méthode que nous avons suivie, il faut avoir soin de précipiter d'abord les deux oxydes par l'ammoniaque et de n'ajouter le carbonate d'ammonium que vingt-quatre heures après au minimum ; l'alumine a perdu son aspect gélatineux et a cessé d'être soluble en petite quantité dans le carbonate d'ammonium.

Les alcalis ont été dosés en attaquant l'émeraude par l'acide fluorhydrique gazeux au rouge sombre et reprenant les fluorures par l'acide sulfurique.

L'acide phosphorique a été isolé par le molybdate d'ammonium. Sa présence avait déjà été constatée dans une émeraude par F. Robinson (1).

On trouve dans certains cristaux d'émeraude des veines d'une matière de couleur foncée, à reflets rougeâtres, qui, lorsqu'on vient à les pulvériser, dégagent une odeur d'ozone très prononcée. L'acide sulfurique concentré et chaud attaque cette substance en donnant aussi cette odeur d'ozone. MM. H. Becquerel et H. Moissan (2) ont déjà montré, à propos de la fluorine de Quincié, que ce phénomène était dû à la présence du fluor libre.

Cet ozone doit être également attribué, dans le cas de l'émeraude, à l'existence du fluor libre ou d'un perfluorure instable se décomposant par la pulvérisation. Nous avons pu mettre le fluor en évidence, en traitant le minéral grossièrement pulvérisé par l'acide sulfurique bouilli ; les gaz produits attaquent le verre avec facilité.

En appliquant les procédés que nous venons d'exposer, nous avons trouvé pour l'émeraude la composition suivante :

---

(1) F. Robinson, *Chem. News*, t. LXVI, p. 297.

(2) H. Becquerel et H. Moissan, *Étude de la fluorine de Quincié* (*Comptes rendus*), t. CXI, p. 669.

	I.	
Perte au rouge	1,46	1,41
Silice	66,06	65,80
Alumine	16,10	16,40
Glucine	14,33	14,21
Oxyde de fer Fe^2O^3	1,2	0,9
Oxyde de manganèse Mn^3O^4	0,13	0,11
Magnésie	0,55	0,61
Chaux	0,17	0,09
Alcalis (sulfates 0,16)	»	»
Acide titanique	Traces.	Traces.

L'examen spectral des alcalis ne nous a permis que de déceler le potassium et le sodium.

Traitement de l'émeraude au four à vent. — Les procédés utilisés pour extraire la glucine de l'émeraude sont nombreux, mais pour la plupart assez pénibles, ce minéral étant inattaquable par les acides et renfermant une forte proportion de silice. La présence de ce dernier corps, compliquant toujours la séparation des oxydes métalliques, nous avons choisi de préférence un procédé permettant de l'éliminer, dès le début du traitement, à l'état de fluorure de silicium.

Wöhler a employé souvent pour l'attaque des minéraux silicatés l'acide fluorhydrique produit en présence même du minéral pulvérisé par l'action de l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium. Lorsque l'on applique ce procédé au traitement de l'émeraude, on constate qu'il est difficile d'obtenir une attaque complète, surtout en opérant avec des quantités un peu notables de matière. On remédie à cet inconvénient en fondant d'abord l'émeraude avec le fluorure de calcium. A cet effet, on chauffe au feu de coke, dans un grand creuset de plombagine, pouvant contenir 5^{kg} à 6^{kg}, un mélange de 1 partie d'émeraude et de 2 parties de fluorure de calcium. Lorsque la masse est fluide on la coule dans un baquet rempli d'eau, la matière se solidifie en restant poreuse et facile à réduire

en poudre. Après pulvérisation, la substance est traitée par l'acide sulfurique ordinaire du commerce; l'attaque est très vive et doit être faite à froid. Il est commode d'opérer dans une grande terrine en grès. Lorsque le dégagement de fluorure de silicium a cessé, on chauffe au bain de sable, jusqu'à apparition de fumées blanches abondantes d'acide sulfurique. On peut alors projeter la masse par petites portions dans l'eau; les sulfates d'alumine, de glucine et de fer entrent en solution, et il se forme un dépôt blanc de sulfate de calcium. On décante ce liquide, on lave le précipité et l'on concentre la solution. L'excès d'acide est ensuite saturé partiellement par du carbonate de potasse et on laisse refroidir; il se dépose en abondance de l'alun qui sépare ainsi la majeure partie de l'alumine.

Les eaux-mères séparées de l'alun sont saturées par l'ammoniaque et additionnées d'un excès de carbonate d'ammonium; on laisse en contact plusieurs jours en agitant fréquemment. La solution filtrée abandonne à l'ébullition un carbonate impur de glucinium sur la purification duquel nous reviendrons plus loin.

Traitement de l'émeraude au four électrique. — L'emploi du four électrique nous a fourni un autre procédé rapide de traitement de l'émeraude. Ce minéral, chauffé dans un tube de charbon disposé dans le four électrique à tube de M. Moissan, fond facilement et ne tarde pas à se décomposer. Il se dégage des vapeurs abondantes constituées au début par de la silice presque pure; en même temps l'extrémité non chauffée du tube se remplit d'un feutrage laineux de silice distillée. Lorsque, après l'expérience, on examine les dépôts se rapprochant de la partie chauffée, on constate que leur teneur en silice diminue, tout en restant supérieure à la quantité renfermée normalement dans l'émeraude; par contre, la partie la plus fixe ne renferme guère que la moitié de la silice de l'émeraude, soit 30 pour 100 en moyenne.

Si l'on opère dans un creuset et que l'on arrête la chauffe lorsque le dégagement de silice, fort abondant au début, commence à se ralentir, il reste une matière fondue, renfermant toujours une petite quantité de chaux provenant du four et possédant la propriété de se pulvériser en refroidissant à la façon du bichromate de potassium fondu. Ce silicate, plus basique que l'émeraude et résultant de la distillation, à la température du four électrique de la moitié environ de la silice contenue dans ce minéral, est directement attaquable par les acides. On peut, par exemple, le décomposer par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique et obtenir une solution de sulfates que l'on traitera comme il a été indiqué plus haut.

Traitement industriel de l'émeraude. — Si, dans l'expérience citée plus haut, on chauffe plus longtemps le tube, soit huit à dix minutes, avec un courant de 950 ampères sous 45 à 50 volts, la décomposition de l'émeraude est totale. La majeure partie de la silice distille, et il reste dans le tube une masse fondue, d'aspect métallique, constituée par un mélange de carbures d'aluminium et de glucinium, d'un peu de siliciure de fer et de siliciure de carbone. Cette substance s'attaque par les acides étendus en donnant une solution renfermant l'alumine et la glucine. En reprenant par l'acide fluorhydrique il était même possible d'obtenir une solution relativement pure de fluorure de glucinium, le fluorure d'aluminium étant insoluble dans ces conditions.

Lorsque l'on additionne l'émeraude de la moitié de son poids de charbon, on arrive plus rapidement à une réduction complète. Dans ces essais la silice était complètement éliminée, soit par volatilisation, soit par suite de la formation de siliciure de carbone, corps presque aussi inattaquable que le diamant. Ces conditions, visiblement avantageuses, nous ont conduit à tenter quelques expériences industrielles portant sur 100^{kg} d'émeraude. Pour

ces essais, M. Bullier a bien voulu mettre à notre disposition l'un de ses fours à carbure de calcium; nous l'en remercions vivement.

1° On a mélangé 100^{kg} d'émeraude pulvérisée avec 50^{kg} de coke. La matière placée dans un four à carbure a été chauffée pendant une heure environ avec un courant de 1500 ampères. L'opération a dû être interrompue par suite d'un accident survenu à la machine dynamo-électrique, actionnant le four. Le temps de chauffe ayant paru tout d'abord suffisant, l'expérience n'a pas été continuée. La substance formait deux couches: l'une supérieure était constituée par une masse fondue siliceuse, inattaquable par les acides et présentant une composition variable, suivant que l'échantillon analysé était prélevé à la partie externe ou à la partie centrale de la masse. Nous n'avons dosé dans cette matière que la silice, l'alumine et la glucine. Voici les résultats obtenus :

	Partie centrale.	Partie externe.
Silice	53,82	58,21
Alumine	20,53	19,05
Glucine	13,92	12,43

La majeure partie de la glucine est donc restée dans cette matière.

La couche inférieure présentait nettement une cassure cristalline et avait à peu près l'éclat et la couleur du silicium cristallisé. La poussière obtenue par la pulvérisation d'un fragment au mortier d'agate présentait, dans les parties les plus ténues une certaine transparence avec la coloration brune que l'on observe dans les lames minces de silicium; on observait en outre quelques débris de cristaux de siliciure de carbone.

Nous avons fait l'analyse de ce produit et nous y avons

recherché le silicium libre dont l'aspect nous semblait indiquer l'existence.

Un échantillon bien débarrassé des produits non réduits a été analysé. Nous avons obtenu les chiffres suivants :

	I.	II.
Silicium total.....	64,1	64,5
Fer.....	16,1	15,9
Aluminium.....	15,4	14,7
Glucinium.....	2,3	1,6
Cuivre.....	1,1	1,3

La présence du cuivre est évidemment accidentelle et provient du four électrique. Pour rechercher et isoler le silicium, nous avons traité la substance par l'acide fluorhydrique et par l'acide sulfurique; après lavage à l'eau, il reste une notable quantité de matière insoluble cristalline. Ce résidu est formé de silicium cristallisé renfermant environ 1 pour 100 de siliciure de carbone, que l'on peut isoler au moyen d'un traitement par le mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique.

2° Si cet essai nous a fourni quelques faits intéressants concernant l'action de la chaleur et du charbon sur un silicate naturel tel que l'émeraude, et nous a conduit à envisager la possibilité d'une préparation industrielle du silicium, nous n'avons, en revanche, rien obtenu comme production de glucine. Nous avons alors préparé une nouvelle expérience. Afin de nous placer dans les meilleures conditions possibles et d'obtenir plus facilement un bain liquide, nous avons substitué au charbon un réducteur plus énergique, le carbure de calcium. M. Moissan (1) vient de démontrer qu'un très grand nombre de substances oxygénées, et notamment les oxydes métalliques, sont facilement réduits par ce composé.

(1) H. Moissan, *Nouvelle méthode de préparation des carbures par l'action du carbure de calcium sur les oxydes* (*Comptes rendus*, t. CXXV, p. 839).

On a mélangé environ 50^{kg} d'émeraude finement pulvérisée avec 58^{kg} de carbure de calcium également pulvérisé. Le tout a été placé dans un four à carbure de calcium et chauffé pendant une heure et demie par un courant de 1500 ampères environ. Après ce temps de chauffe, on a laissé refroidir et l'on a ensuite retiré du four une masse fondue, d'apparence homogène, du poids de 31^{kg},500, et environ 48^{kg},200 de mélange encore pulvérulent n'ayant pas subi l'action calorifique. Ces 31^{kg},500 de matière fondue correspondent à 20^{kg},900 d'émeraude. Cette matière présente une teinte gris verdâtre. Elle se délite lentement à l'air en donnant une poussière présentant sensiblement la même coloration et dans laquelle on distingue des cristaux de siliciure de carbone. Un fragment de cette même substance décompose l'eau moins rapidement que le carbure de calcium en donnant, au début, de l'acétylène pur. Après quelques jours, on constate, dans le gaz dégagé, la présence du méthane provenant des carbures d'aluminium et de glucinium, qui se sont formés au moment de la réduction. Quelques parties métalliques, bien cristallisées, sont disséminées dans la masse. Elles sont formées par un siliciure double de cuivre et de fer.

Après avoir essayé l'action de divers acides sur le produit résultant de l'action du carbure de calcium sur l'émeraude, nous avons choisi, de préférence, les procédés suivants :

La matière est concassée en gros fragments et, abandonnée à l'air humide, elle se délite et se pulvérise ainsi d'elle-même. On tamise, afin de séparer les fragments fondus de siliciure double de fer et de cuivre, ainsi que les fragments insuffisamment réduits qui ne se délitent pas.

Dans le produit ayant subi l'action lente de l'humidité, le glucinium se trouve à peu près complètement à l'état

de glucine hydratée, soluble dans les acides. Une partie peut rester sous forme de carbure de glucinium, très lentement décomposable. L'aluminium contenu dans l'émeraude se trouve également à l'état d'alumine hydratée ou de carbure. Le silicium est presque entièrement transformé en siliciure de carbone, inattaquable par les acides. Sa séparation ne présente pas de difficultés.

On peut isoler très facilement une notable proportion de glucine en traitant la poussière verdâtre directement par le carbonate d'ammonium. Ce traitement exige quelques précautions. Il est nécessaire de laisser séjourner la matière longtemps à l'air humide et même de l'humecter d'un peu d'eau, afin d'assurer une décomposition aussi complète que possible du carbure de glucinium. On met ensuite en digestion avec un excès de carbonate d'ammonium. Il ne reste qu'à filtrer la partie liquide et à la faire bouillir pour obtenir ainsi la majeure partie de la glucine de l'émeraude sous forme de carbonate basique presque pur.

Dans ce traitement, il est possible d'isoler de 60 à 70 pour 100 de la glucine de l'émeraude, mais il est nécessaire de laisser en contact, pendant très longtemps, la substance délitée avec la solution concentrée de carbonate d'ammonium, tout en l'agitant fréquemment.

On peut beaucoup plus rapidement extraire la presque totalité de la glucine en utilisant l'acide fluorhydrique ou l'acide sulfurique.

1° *Attaque par l'acide fluorhydrique.* — On additionne la substance d'une quantité suffisante d'acide fluorhydrique pour conserver une réaction franchement acide, et l'on maintient à une douce chaleur dans un vase de platine ou de plomb. Si le liquide, primitivement acide, devient alcalin, on y ajoute une nouvelle quantité d'acide fluorhydrique. L'attaque doit durer une dizaine d'heures. On étend ensuite d'eau et l'on filtre sur une

toile, on lave avec soin, puis les liquides sont réunis et concentrés. Toute la glucine se trouve en solution sous forme de fluorure avec une petite quantité de fer. Après concentration, on ajoute de l'acide sulfurique, de façon à transformer les fluorures en sulfates et à éliminer, sous forme de fluorure de silicium, la petite quantité de silice qui a pu se dissoudre. On reprend par l'eau et il ne reste plus qu'à purifier la solution de sulfate de glucinium, comme il sera indiqué plus loin.

Ce procédé a l'inconvénient d'exiger un matériel spécial; on peut lui substituer le suivant, qui nous a donné aussi de bons résultats :

2° *Attaque par l'acide sulfurique.* — On dispose, dans des capsules de porcelaine, 1^{kg} à 2^{kg} de matière délitée et tamisée, et l'on délaye dans une quantité d'eau suffisante pour former une bouillie claire. On additionne ensuite d'une quantité d'acide sulfurique ordinaire, suffisante pour donner une réaction très acide. On chauffe ensuite pendant cinq à six heures en maintenant toujours une forte acidité. Lorsque l'attaque est terminée, on étend d'eau, on filtre sur une toile. La liqueur filtrée, renfermant des sulfates d'aluminium, de glucinium et une petite quantité de sulfate de fer, est concentrée et saturée par du carbonate de potassium. Par refroidissement, il se dépose des cristaux d'alun, entraînant ainsi la majeure partie de l'alumine. On essore les cristaux, et les eaux-mères sont précipitées par l'ammoniaque, puis additionnées de carbonate d'ammonium en excès, qui dissout la glucine. Ce dernier procédé permet d'isoler 95 pour 100 environ de la glucine contenue dans l'émeraude.

Purification de la glucine. — Le carbonate de glucinium et d'ammonium impur, obtenu par l'un ou l'autre des procédés décrits plus haut, est redissous dans l'acide nitrique en léger excès, pour éviter la formation d'un nitrate basique filtrant très mal. La solution, étendue, bien

limpide, est additionnée d'une petite quantité de ferrocyanure de potassium, qui précipite tout le fer. On filtre et l'on enlève l'excès de ferrocyanure au moyen d'une solution d'azotate de cuivre. Cette dernière impureté est éliminée par un courant d'hydrogène sulfuré; on a ainsi une solution d'azotate de glucinium ne renfermant plus de fer. Il reste à séparer l'alumine qui a été entraînée lors de la première dissolution dans le carbonate d'ammonium. Pour enlever ces dernières traces d'alumine, nous avons utilisé la propriété que possède l'alumine hydratée de se polymériser facilement, même à froid, et de devenir, par ce fait, beaucoup moins attaquable par les réactifs. Si on laisse séjourner le précipité d'hydrate, obtenu en traitant le nitrate d'alumine par l'ammoniaque, au sein même du liquide où il s'est formé, il perd l'aspect gélatineux, en même temps qu'il se dissout plus difficilement dans les acides. Il est alors complètement insoluble dans le carbonate d'ammonium.

La glucine exempte de fer est précipitée de sa solution nitrique par l'ammoniaque; on laisse le magma trois ou quatre jours en repos et l'on décante le liquide surnageant; on le remplace par une solution concentrée de carbonate d'ammonium, qui dissout lentement la glucine et laisse un léger dépôt blanc d'alumine.

La solution filtrée est portée à l'ébullition, et le précipité ainsi formé, lavé avec soin, est dissous dans l'acide nitrique pur; par évaporation de la liqueur et calcination, on obtient la glucine sous forme dense; cet oxyde est absolument pur.

On peut éviter cette dernière précipitation en substituant au ferrocyanure de potassium le ferrocyanure d'ammonium. Par évaporation de la solution, après le traitement par l'hydrogène sulfuré, on obtient du nitrate de glucinium pur qui fournit, par calcination, de la glucine exempte de tout résidu fixe.

L'oxyde ainsi produit est pur, même à l'analyse spectrale. M. Deslandres a bien voulu en étudier le spectre et n'y a rencontré aucun autre métal.

DEUXIÈME PARTIE.

PROPRIÉTÉS DE LA GLUCINE PURE. ACTION DES RÉDUCTEURS. CARBURE DE GLUCINIUM. BOROCARBURE DE GLUCINIUM.

Propriétés de la glucine pure. — Le procédé que nous venons de décrire nous ayant permis de préparer une notable quantité de glucine dans un grand état de pureté, nous avons repris l'étude des propriétés de cet oxyde et, plus particulièrement, l'action des réducteurs en vue d'obtenir le glucinium métallique.

Action de la chaleur. Glucine fondue. — L'oxyde de glucinium a été soumis à l'action de la température élevée fournie par le four électrique de M. Moissan. Sous l'influence de cette puissante action calorifique, la glucine a pu être fondue et volatilisée.

La glucine a été agglomérée par la pression sous la forme de petits cylindres de $0^m,01$ de diamètre et $0^m,05$ de longueur. L'un de ces cylindres a été placé dans une nacelle de charbon, disposée dans un tube de même substance et de telle sorte qu'elle se trouvait dans la partie la plus chaude du four. Le tube étant ouvert à ses deux extrémités, on pouvait suivre les transformations de la glucine pendant toute la durée de la chauffe. Nous employions un courant de 950 ampères sous 45 volts. Dès la première minute, on voit la glucine s'entourer d'une auréole de vapeurs qui viennent former un feutrage léger de chaque côté de la nacelle; puis, après trois à quatre minutes, on voit le petit cylindre se déformer et fondre.

L'opération est alors arrêtée et l'on trouve, après refroidissement, dans la nacelle, une petite masse de glucine fondue, parfois hérissée de cristaux.

Lorsqu'elle est bien exempte de fer (1), la glucine fondue est parfaitement blanche; sa cassure est cristalline et brillante. Elle raye profondément le quartz, mais n'attaque que difficilement le rubis. Nous avons souvent rencontré, à la surface des fragments de glucine fondue, de petits cristaux hexagonaux, non adhérents, provenant vraisemblablement de la condensation de la vapeur de glucine, cet oxyde se volatilisant notablement vers son point de fusion; le même fait a été observé pour l'alumine par M. Moissan (2).

Les recherches de M. Ditte (3) et celles de M. Moissan (4) ont montré que la magnésie subissait une variation notable de densité sous l'influence de la calcination, variation allant de 3,193, pour la magnésie préparée à 350°, à 3,654 pour la magnésie fondue au four électrique. Les déterminations que nous avons faites sur la glucine nous ont conduit à un résultat tout différent.

Les densités des différents échantillons d'oxyde de glucinium ont été prises dans l'essence de térébenthine, en prenant les précautions indiquées par M. Ditte (5). L'essence que nous avons employée bouillait à 158°-160° et sa densité à 0° était 0,884. Nos déterminations ont porté :

1° Sur de la glucine anhydre obtenue en chauffant l'hy-

(1) Le fer peut provenir des tubes de charbon qui en renferment souvent. Il est nécessaire d'employer des tubes purifiés par une chauffe préalable au four électrique.

(2) H. MOISSAN, *Réduction de l'alumine par le charbon* (*Comptes rendus*, t. CXIX, p. 935).

(3) A. DITTE, *De l'influence qu'exerce la calcination de quelques oxydes métalliques sur la chaleur dégagée pendant leur combinaison* (*Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 111).

(4) H. MOISSAN, *Détermination de la densité de la magnésie fondue* (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 506).

(5) A. DITTE, *loc. cit.*

drate de glucinium à la température d'ébullition du soufre;

2° Sur une partie du même échantillon calciné pendant trois heures au four Perot vers 1200°. Cette température a été déterminée à l'aide de la pince thermo-électrique de M. Le Châtelier;

3° Sur la glucine cristallisée;

4° Sur la glucine fondue au four électrique.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

	Densité à 0°.
Glucine anhydre préparée à 440°...	3,012
Glucine calcinée vers 1200°.....	3,010
Glucine cristallisée.....	3,015
Glucine fondue.....	3,025

On voit que la glucine ne subit pas de polymérisation sensible par une action calorifique intense; elle doit, par suite, présenter peu de retrait.

Action des acides minéraux. — Les hydracides gazeux n'attaquent pas la glucine au rouge. La solution d'acide chlorhydrique la dissout lentement à l'ébullition lorsqu'elle est porphyrisée; l'attaque est encore plus lente avec l'acide azotique concentré bouillant.

L'acide sulfurique concentré réagit à chaud; l'oxyde de glucinium augmente de volume et se transforme en une poudre cristalline présentant la composition du sulfate anhydre de glucinium SO^4Gl^2. Ce sulfate ne se dissout dans l'eau qu'après une ébullition prolongée.

Il résulte de ces essais que la glucine fondue est beaucoup plus attaquable par les acides que l'alumine calcinée.

Action de quelques corps simples sur la glucine. — Pour étudier l'action des corps simples sur cet oxyde nous avons employé un produit anhydre, obtenu à aussi basse température que possible, par la déshydratation de l'hydrate de glucinium. L'hydrate a été préparé par la précipitation d'une solution d'azotate par l'ammoniaque. Le précipité, séché à 110°, correspond à l'hydrate nor-

mal $Gl(OH)^2$. Par déshydratation à 440° dans la vapeur de soufre, nous avons obtenu un oxyde anhydre complètement soluble dans les acides.

Le fluor l'attaque à chaud avec formation d'un fluorure fusible et volatil. Le chlore, le brome et l'iode sont sans action; il en est de même des métalloïdes de la deuxième et de la troisième famille.

Le carbone, le silicium et le bore réduisent la glucine et donnent des composés sur la préparation et les propriétés desquels nous insisterons plus loin.

Le potassium, le sodium et l'aluminium sont sans action sur la glucine.

M. Winkler (1) a indiqué la formation d'un hydrure de glucinium lorsque l'on maintient au rouge un mélange de glucine et de magnésium dans un courant d'hydrogène. Ce fait nous a conduit à regarder comme possible la réduction de la glucine par ce métal. Nous avons répété l'expérience de M. Winkler dans les conditions expérimentales décrites par lui.

Le mélange de glucine et de magnésium a été chauffé trois heures au rouge dans un courant d'hydrogène, et l'on a laissé refroidir pendant une heure. Le produit resté dans la nacelle était blanc, à peine teinté de gris; au contact de l'acide chlohydrique étendu, il donne lieu à un faible dégagement d'hydrogène, tout en laissant la majeure partie de la glucine inattaquée. La présence d'une petite quantité de glucine (1), dissoute dans la liqueur chlorhydrique, ne permet pas de conclure à la formation d'un hydrure de glucinium, la glucine, même fondue, étant encore légèrement soluble dans les acides, ainsi que nous l'avons démontré. D'ailleurs, en augmentant la durée de la chauffe, de façon à volatiliser plus de magné-

(1) WINKLER, *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. XXIV, p. 1972; 1891.

sium, nous avons vu le dégagement d'hydrogène décroître progressivement dans l'action de l'eau bouillante ou de l'acide chlorhydrique étendu sur le produit.

Enfin, nous avons chauffé à la forge, dans un creuset brasqué, un poids déterminé de glucine avec un excès de magnésium. Ce métal a été complètement volatilisé et nous avons retrouvé intégralement la glucine. Ces expériences nous permettent de conclure à la non-réduction de l'oxyde de glucinium par le magnésium.

En résumé, la glucine pure est fusible et volatile à la température du four électrique. Elle ne varie pas sensiblement de densité et elle conserve la propriété d'être attaquable par les acides concentrés.

Le bore, le silicium et le carbone sont les seuls métalloïdes susceptibles de réduire la glucine en donnant des composés cristallisés.

Les métaux réducteurs, sodium, potassium, magnésium et aluminium sont sans action.

Carbure de glucinium. — Les récents travaux de M. Moissan ont considérablement diminué le nombre des oxydes irréductibles par le charbon et montré que, dans bien des cas, la réduction pouvait s'effectuer avec le concours d'une source calorifique suffisamment intense. Nous venons de voir que la glucine, rangée jusqu'ici parmi ces oxydes, était susceptible d'être réduite par le charbon à la température du four électrique. Il se forme, dans ces conditions, un carbure de glucinium défini.

La glucine pure était intimement mélangée avec la moitié de son poids de charbon de sucre. Le mélange était aggloméré avec un peu d'essence de térébenthine,

---

(1) Voici les chiffres obtenus dans ces essais :

	I.	II.	III.
Glucine employée.....	0gr,767	1gr,246	1gr,231
Glucine après traitement par HCl ...	0gr,741	1gr,192	1gr,201

puis comprimé sous forme de petits cylindres que l'on calcinait ensuite au rouge naissant.

Ces cylindres étaient introduits dans un tube de charbon fermé à l'une de ses extrémités et disposé de telle sorte que le mélange de charbon et d'oxyde se trouvait dans la partie la plus chaude du four.

Nous avons dû employer, pour préparer un carbure pur, un courant de 950 ampères sous 45 volts; l'expérience durait de huit à dix minutes. Dans une série d'essais où nous disposions d'un courant de 350 ampères sous 50 volts environ, nous n'avons pu obtenir qu'un azoture ou des produits renfermant de l'azote et du carbone.

Lorsque l'opération a été bien conduite on trouve, à l'intérieur du tube, des masses fondues recouvertes de graphite, à cassure cristalline et de coloration rougeâtre. Ce produit ne renferme pas d'azote et est constitué par un carbure défini ne contenant d'autre impureté qu'une petite quantité de graphite. Ce carbure a pour formule CGl^2.

Le carbure de glucinium pur se présente en cristaux jaune brun transparents, rappelant ceux du carbure d'aluminium et présentant comme ces derniers des facettes hexagonales. Il raye facilement le quartz; sa densité à 15° est de 1,9.

Les propriétés chimiques de ce carbure le rapprochent beaucoup du carbure d'aluminium (1).

Le fluor l'attaque avec incandescence en donnant un fluorure de glucinium soluble.

Le chlore donne facilement, au rouge sombre, avec incandescence du chlorure de glucinium volatil et un résidu noir de carbone amorphe et de graphite. Le brome réagit à une température un peu supérieure avec formation d'un sublimé de bromure. L'iode est sans action à 800°.

(1) H. Moissan, *Préparation d'un carbure d'aluminium cristallisé* (*Comptes rendus*, t. CXIX, p. 16).

L'oxygène produit au rouge sombre une oxydation superficielle avec formation de glucine qui empêche l'oxydation de devenir plus profonde; il en est de même lorsque l'on place ce carbure dans la flamme du chalumeau de Deville. La vapeur de soufre réagit au-dessous de 1000° en donnant un sulfure. Le phosphore et l'azote ne l'attaquent pas sensiblement au rouge sombre.

Il ne semble pas exister de composé plus riche en carbone; nous avons, en effet, toujours retrouvé l'excès de carbone ajouté dans nos expériences sous forme de graphite.

L'acide fluorhydrique gazeux attaque le carbure de glucinium vers 450° avec une vive incandescence, en laissant un résidu de charbon et un fluorure de glucinium anhydre fondu, se dissolvant dans l'eau et fixe à la température de l'expérience. L'acide chlorhydrique réagit avec moins d'énergie vers 600° en donnant un sublimé de chlorure et un résidu de charbon. Il se dégage du gaz hydrogène pur. Vers la même température l'acide bromhydrique donne du bromure de glucinium. L'acide iodhydrique sec réagit avec une faible incandescence vers 750° en produisant un iodure de glucinium volatil, très bien cristallisé.

L'une des réactions les plus curieuses de ce carbure est son action sur l'eau. L'eau est, en effet, lentement décomposée à la température ordinaire avec production de méthane pur. Nous devons rapprocher ce fait de la réaction que fournit le carbure d'aluminium dans les mêmes conditions. M. Moissan (1) a, en effet, démontré que ce corps donnait également du gaz méthane pur par son contact prolongé avec l'eau.

La décomposition de l'eau par le carbure de glucinium peut être exprimée par l'équation suivante :

$$C Gl^2 + 4 H^2 O = CH^4 + 2 Gl(OH)^2.$$

(1) H. Moissan, *loc. cit.*

Au début l'action est très lente, même en présence d'une petite quantité d'acide. Elle se produit au contraire très rapidement et d'une façon complète avec une liqueur concentrée et chaude de potasse. Dans ce dernier cas il se fait une combinaison soluble de glucine et d'alcali qui facilite la réaction.

L'acide sulfurique concentré bouillant est réduit facilement par le carbure de glucinium, avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide chlorhydrique concentré n'attaque que lentement ce composé, même à l'ébullition; il en est de même de l'acide nitrique fumant; ces mêmes acides étendus donnent une attaque complète après quelques heures à chaud. L'acide fluorhydrique le dissout rapidement dans les mêmes conditions.

La potasse fondue détruit le carbure avec incandescence. Le chlorate et le nitrate de potassium sont sans action. Le permanganate de potassium et l'oxyde puce de plomb l'oxydent avec énergie.

Analyse. — Nous avons établi la composition du carbure de glucinium par trois procédés différents :

1° Un poids déterminé de matière était traité par un courant de chlore sec et privé d'oxygène par son passage sur une colonne de charbon de sucre maintenue au rouge vif; le chlorure, convenablement condensé, nous a servi à doser le glucinium; le carbone total était pesé après l'avoir débarrassé du chlore, en le chauffant dans un courant d'hydrogène, et enfin traité par l'acide nitrique fumant, qui laissait le carbone graphitoïde, lequel était recueilli sur filtre taré et pesé.

2° Le carbure pulvérisé était attaqué pendant plusieurs heures par l'acide nitrique fumant, de façon à détruire tout le carbone combiné; le liquide étendu était filtré sur un filtre taré. Le résidu solide pesé nous donnait le graphite, et le glucinium était précipité dans la liqueur par le sulfhydrate d'ammonium.

3° Le procédé suivant a été choisi dans le but de déterminer le carbone combiné sous forme de gaz méthane.

Nous avons placé dans un petit ballon un poids connu de carbure et une quantité suffisante d'une solution concentrée de soude pure; le ballon était relié à une trompe à mercure qui permettait de recueillir les gaz. On établissait le vide dans l'appareil, en refroidissant pour empêcher la réaction, et l'on chauffait jusqu'à décomposition complète. Le gaz recueilli et mesuré était constitué par du méthane pur (1).

Dans ces différentes analyses nous avons obtenu les rapports suivants entre les poids de carbone combiné et de métal :

	I.	II.	III.	IV.
Glucinium....	59,53	59,17	60,91	59,76
Carbone.....	40,47	40,83	39,09	40,24

En prenant pour poids atomique du glucinium 9,08 on trouve pour la formule CGl^2 :

Gl.....	60,21
C.....	39,79
	100,00

En résumé, l'action du carbone sur la glucine à la température du four électrique nous a donné un carbure de glucinium cristallisé répondant à la formule CGl^2. Nous ferons remarquer que cette réduction est des plus difficile, car nous avons rencontré quelquefois, à côté des cristaux de carbure, des cristaux de glucine recouverts de graphite, ce qui semble indiquer que la réduction ne se produit qu'à une température où le carbone se volatilise déjà notablement.

(1) Volume du gaz employé, 1,35; oxygène, 4,6; après étincelle, 3,75. Contraction, 2,65; CO^2, 1,30. L'action de la soude concentrée devrait donner théoriquement, pour 100gr, 78cc de méthane; nous avons obtenu 76cc,8.

Borocarbure de glucinium. — Nous avons indiqué plus haut que le bore pouvait réduire la glucine; nous nous sommes proposé d'étudier le composé de bore et de glucinium susceptible de prendre naissance dans cette réduction.

La glucine pure provenant de la calcination de l'azotate de glucinium a été mélangée avec une quantité de bore pur suffisante pour enlever tout l'oxygène et produire un borure. Les proportions employées étaient les suivantes :

	Parties.
Glucinium	75
Bore	45

Le mélange intime, additionné d'un peu d'alcool a été comprimé sous forme de petits cylindres que l'on a ensuite desséchés par un séjour de quelques heures dans l'étuve à 150°. L'un de ces petits cylindres a été placé dans une nacelle de charbon, disposée à l'intérieur d'un tube de même substance, chauffé au moyen du four électrique à tube. La chauffe a duré de sept à huit minutes avec un courant de 150 ampères sous 45 volts. Après ce temps on a observé la fusion de la masse et après refroidissement il restait, dans la nacelle, un produit fondu d'aspect métallique, à cassure cristalline.

On a recommencé l'expérience avec une plus grande quantité de matière et dans un creuset de charbon. Il s'est formé un culot fondu très dur et dont la majeure partie était métallique et bien cristallisée. Sur quelques points on distinguait une substance blanche ayant subi la fusion : c'était de la glucine non réduite.

Les parties métalliques triées avec soin renferment, outre une petite quantité de glucine, du carbone, du bore et du glucinium. Cette substance est sans action sur l'eau même après plusieurs jours de contact; le carbone ne s'y trouve donc pas sous forme de carbure de glucinium,

mais bien engagé dans une combinaison triple de carbone, de glucinium et de bore.

L'analyse de ce composé a été faite de la façon suivante :

1° *Dosage du bore et du glucinium.* — Un poids donné de substance a été attaqué par l'acide nitrique dans l'appareil à dosage du bore décrit par M. Moissan (1) et d'après la méthode de Gooch. L'acide borique, entraîné par l'alcool méthylique, a été déterminé directement par l'augmentation de poids d'une quantité connue de chaux vive. Le résidu, resté dans le ballon où a eu lieu l'attaque, a été repris par l'eau et jeté sur filtre taré, afin de connaître le poids de glucine non réduite, à peu près insoluble dans ces conditions. La liqueur filtrée a été précipitée par l'ammoniaque additionnée d'un peu de sulfhydrate d'ammonium. Le dépôt a été pesé après calcination.

2° *Dosage du carbone.* — Le carbone a été pesé à l'état d'acide carbonique. La matière était attaquée par l'acide chromique en solution sulfurique. Le dispositif était à peu près identique à celui indiqué par M. Carnot (2) pour le dosage du carbone dans les fontes et les aciers.

En déduisant la quantité de glucine non réduite, nous avons obtenu les rapports suivants entre les poids de carbone, bore et glucinium combinés :

	I.	II.
Carbone	27,99	28,34
Bore	39,18	39,12
Glucinium	32,83	32,54

Ces chiffres nous ont conduit à admettre pour ce carboborure de glucinium la formule $C^4Bo^6Gl^6$ soit

$$Bo^6C, 3CGl^2.$$

(1) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 1087.
(2) A. Carnot, *Annales des Mines*, 1895.

	Calculé pour $C^4Bo^6Gl^6$.
Carbone	28,49
Bore	39,17
Glucinium	32,33
	100,00

Le borocarbure de glucinium se présente en cristaux brillants d'éclat métallique, d'une densité voisine de 2, 4 à 15°.

Il ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire, chauffé au rouge il s'oxyde superficiellement. Dans un courant d'oxygène pur, on constate vers 700° la présence de l'acide carbonique; mais la réaction s'arrête rapidement, la couche d'acide borique formée protégeant la matière contre une oxydation plus profonde. Vers 450° le borocarbure de glucinium brûle dans le chlore avec une belle incandescence; il se produit du chlorure de bore, du chlorure de glucinium et il reste une matière noire constituée par du carbone. Le brome donne un résultat identique, l'iode est sans action à la température de ramollissement du verre. En opérant dans la porcelaine nous avons constaté une attaque très nette avec production d'iodure de glucinium et d'iodure de bore.

Dans la vapeur de soufre, au rouge, l'attaque a lieu superficiellement; le résidu humecté d'eau dégage de l'hydrogène sulfuré.

Les hydracides gazeux réagissent également sur le borocarbure de glucinium. Les acides minéraux et particulièrement l'acide nitrique le dissolvent rapidement.

Nous n'avons pu, dans la réduction de la glucine par le bore au four électrique, obtenir de composé exempt de carbone. La réduction se produisant à une température très élevée, il est à peu près impossible de soustraire la matière à l'action des vapeurs de carbone.

Siliciure de glucinium. — Le silicium, additionné de

glucine pure et chauffé dans les conditions que nous avons indiquées plus haut pour la préparation du borocarbure, donne également une réduction de cet oxyde avec formation d'un siliciure cristallisé. Malheureusement, nous avons toujours obtenu, dans nos essais, le siliciure mélangé d'une telle quantité de silicium fondu et de siliciure de carbone, que nous n'avons pu isoler un échantillon suffisamment pur pour en établir la composition.

TROISIÈME PARTIE.

COMPOSÉS HALOGÉNÉS DU GLUCINIUM.

Les composés halogénés du glucinium ont été jusqu'ici peu étudiés. Seul le chlorure est bien connu et a été l'objet d'un assez grand nombre de recherches. Les expériences, faites avec l'oxyde de glucinium, ne nous ayant pas permis de préparer le métal, nous avons cherché, dans l'étude des composés halogénés, un nouveau moyen de préparation de ce métal. Le chlorure ayant déjà été utilisé dans ce but, nous avons porté nos efforts sur les composés les moins connus, l'iodure et le fluorure anhydres. Ce dernier a fait l'objet de nos premières recherches.

Fluorure de glucinium. — La glucine hydratée est soluble dans l'acide fluorhydrique et fournit une liqueur incolore qui, par évaporation, donne un résidu incristallisable, de composition variable, suivant la température de dessiccation. Berzélius (1), qui a, le premier, essayé la préparation du fluorure de glucinium, décrit ce résidu comme une masse gommeuse transparente, devenant opaque vers 100° et d'un blanc laiteux. A une température plus élevée, cette masse se boursoufle et fond par-

(1) BERZÉLIUS, *Traité de Chimie*, t. III, p. 468, 2e édition française.

tiellement comme de l'alun. Enfin, chauffée au rouge, cette substance perdrait une partie de son acide fluorhydrique, si la dessiccation n'a pas été parfaite. Le sel calciné se redissout dans l'eau sans résidu.

Nous avons tout d'abord repris cette expérience : 100^{gr} de glucine hydratée ont été dissous dans un excès d'acide fluorhydrique pur, bien exempt de silice. La dissolution limpide a été évaporée au bain-marie dans une capsule de platine. Nous avons bien observé la formation d'une masse gommeuse, d'un sirop épais; mais, en agitant constamment, la substance s'est desséchée complètement et a pris l'aspect pulvérulent à 100°. Le produit obtenu, ne correspond pas au fluorure de glucinium anhydre et sa composition varie d'une expérience à l'autre. Plusieurs échantillons analysés nous ont fourni les chiffres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie pour GlF^2.
Glucinium pour 100...	17,90	16,48	17,31	16,63	19,28

Si l'on dessèche à une température plus élevée, la teneur en glucinium s'élève un peu, mais nous n'avons jamais dépassé 18,27 pour 100 de glucinium. Nous avons alors chauffé cette substance vers 800°; une partie de la matière s'est volatilisée, et le résidu d'aspect porcelanique a présenté une composition sensiblement constante après des temps de chauffe variables. La composition de cette substance est très voisine de celle d'un oxyfluorure répondant à la formule $5GF^2, 2GlO$.

	I.	II.	III.	Calculé pour $5GF^2, 2GlO$.
Glucinium.....	22,01	23,31	22,90	22,26
Fluor.....	66,97	65,92	66,12	66,54
Oxygène, p. diff..	11,02	10,77	10,98	11,20

Ces analyses ont été faites sur trois échantillons différents.

De ces expériences il résulte que la calcination à l'air du résidu de l'évaporation d'une solution fluorhydrique de glucine conduit non au fluorure anhydre, mais à un oxyfluorure de glucinium. Cet oxyfluorure a une densité voisine de 2,3 et se dissout complètement dans l'eau en donnant un liquide limpide.

Nous avons alors tenté la dessiccation du produit résultant de l'action de l'acide fluorhydrique sur l'hydrate de glucinium, dans un courant de gaz fluorhydrique. A cet effet, la matière presque complètement desséchée au bain-marie était placée dans une nacelle de platine. Cette dernière était disposée dans un tube de même métal dont l'une des extrémités était rodée sur le col d'une cornue de platine pouvant renfermer 300^{gr} à 400^{gr} de fluorhydrate de fluorure de potassium sec. Ce sel était lentement décomposé de façon à produire un courant régulier de gaz fluorhydrique. L'appareil étant rempli de ce gaz, on élevait progressivement la température du tube de platine jusqu'au rouge vif. Après refroidissement, on a retiré, de la nacelle de platine, une matière fondue, transparente, ressemblant à du verre et très déliquescente, dont la composition répondait à la formule GlF^2. En outre, un anneau de même composition s'était formé au delà de la nacelle. Il était constitué par une partie fondue et vitreuse et aussi par un dépôt pulvérulent de petits cristaux.

L'analyse de ce composé a été faite en précipitant sa solution par l'ammoniaque additionnée d'un peu de sulfhydrate ; la glucine était recueillie, lavée, calcinée et pesée. Le fluor était dosé, dans le liquide filtré, débarrassé des sels ammoniacaux, à l'état de fluorure de calcium. Nous avons obtenu les résultats suivants :

	I.	II.	III.	Calculé pour GlF^2.
Glucinium.....	19,03	19,41	19,52	19,28
Fluor.....	80,90	80,04	80,33	80,72
	99,93	99,45	99,85	100,00

Nous avons identifié ce fluorure avec celui que nous avions déjà préparé en faisant réagir le fluor et l'acide fluorhydrique sur le carbure ou l'oxyde de glucinium.

Ces modes de formation du fluorure de glucinium ne permettant que l'obtention d'une petite quantité de ce produit, nous avons recherché un procédé plus pratique.

M. Camille Poulenc (1), dans ses recherches sur les fluorures anhydres, a souvent utilisé la calcination des fluorures doubles ammoniacaux. Ce procédé lui a permis d'obtenir, après départ du fluorure d'ammonium, un fluorure anhydre amorphe ou cristallisé suivant les cas. Nous avons songé à appliquer cette méthode à la préparation du fluorure de glucinium.

Nous avons préparé le composé ammoniacal répondant à la formule $GF^2, 2AzH^4F$. Le sel, bien pulvérisé, a été préalablement desséché dans le vide sur l'anhydride phosphorique, puis introduit dans une petite nacelle de platine, placée dans un tube de platine traversé par un courant de gaz carbonique sec, bien privé d'air. On chauffe progressivement jusqu'au rouge vif et l'on maintient cette température pendant une heure environ. On laisse refroidir dans le courant de gaz carbonique. Le produit restant dans la nacelle est très pur, il a l'aspect et la transparence du verre.

Enfin, nous avons pu obtenir un produit ayant sensiblement la composition du fluorure, en décomposant rapidement le fluorure double de glucinium et d'ammonium dans un vase de platine, presque hermétiquement clos.

Propriétés du fluorure de glucinium anhydre. — Le fluorure de glucinium se présente sous forme d'une masse vitreuse parfaitement transparente, d'une densité de 2,01 à $+15°$.

---

(1) C. Poulenc, *Annales de Physique et de Chimie*, 7e série; t. II, p. 5.

Ce fluorure fond à la façon du verre, mais devient très fluide vers 800°. Il se volatilise notablement, en donnant un dépôt blanc cristallisé, très déliquescent.

Le fluorure de glucinium se dissout en toute proportion dans l'eau. Il est soluble dans l'alcool absolu en petite quantité, et très soluble daus l'alcool à 90°. Le refroidissemeut d'une solution alcoolique à — 23° donne une masse blanche à texture cristalline qui fond très rapidement dès que la température s'élève. L'alcool éthéré le dissout aussi.

La plupart des métalloïdes sont sans action sur le fluorure de glucinium. L'oxygène le transforme en oxyfluorure, la vapeur de soufre ne l'altère point à la température de + 75°.

Le fluorure de glucinium est insoluble dans l'acide fluorhydrique anhydre. En projetant ce fluorure dans l'acide liquéfié, il ne s'est produit aucun échauffement sensible. Cette expérience rend peu probable l'existence d'un fluorure acide de glucinium.

L'acide sulfurique concentré l'attaque en donnant du sulfate anhydre et de l'acide fluorhydrique.

Les métaux alcalins réduisent le fluorure de glucinium au rouge, avec mise en liberté du métal et production de fluorure alcalin; mais la fusion difficile de ce sel et ses propriétés hygroscopiques le rendent impropre à l'obtention du métal pur. Avec le potassium, la réaction est très vive et se produit au-dessous de 500°. Le lithium se comporte d'une façon identique vers 650°; le magnésium réagit également, dans les mêmes conditions; l'aluminium fond sans altération.

Fluorures doubles du glucinium avec les fluorures alcalins. — Le fluorure de glucinium en fusion ne conduit pas l'électricité; mais l'addition d'un fluorure alcalin le rend conducteur et susceptible d'être électrolysé. Nous avons ainsi été conduit à reprendre l'étude des fluorures

doubles alcalins déjà préparés par Awdejew (1), Gibbs (2), mais surtout décrits et étudiés par Marignac (3). Ces sels sont de la forme GF^2, MF et GF^2, 2MF. Ils cristallisent très bien et sont assez solubles dans l'eau. Les auteurs précédents les obtenaient en mélangeant les solutions concentrées des deux fluorures à combiner. On laissait ensuite cristalliser. Afin de préparer rapidement ces sels, nous avons modifié ce procédé de la façon suivante :

On pèse une quantité d'hydrate de glucinium pur correspondant au poids de fluorure double que l'on veut obtenir, et l'on dissout dans une quantité suffisante d'acide fluorhydrique pur à 30 pour 100, de façon que cet acide soit en excès suffisant pour saturer le carbonate alcalin, que l'on ajoute ensuite par petites portions et en refroidissant. Le sel cristallise au moment de sa formation, à la façon du fluorhydrate de fluorure de potassium. Lorsque l'on a ajouté la totalité du carbonate alcalin, on laisse refroidir et l'on jette sur toile; les cristaux, essorés et lavés à l'eau glacée, sont formés de fluorure double de glucinium et de métal alcalin très pur.

Nous avons préparé ainsi les composés :

GlF^2, KF,
GlF^2, 2KF,
GlF^2, NaF,
GlF^2, 2NaF,
GlF^2, $2AzH^4F$.

Les sels de sodium et de potassium fondent très facilement en donnant un liquide limpide, conducteur de l'électricité. Cette propriété nous a conduit à la préparation

(1) AWDEJEW, *Sur le glucinium et ses composés* (*Annales de Poggendorff*, t. LVI, p. 101; 1842).

(2) GIBBS, *Sur l'emploi du fluorure acide potassique dans l'analyse* (*Sill. amer. Journal*, 2e série, t. XXXVIII, p. 355; 1864).

(3) MARIGNAC, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 45; 1873.

électrolytique du glucinium. Nous reviendrons plus loin sur ce sujet.

Iodure de glucinium. — Wöhler (1) puis Debray (2) ont indiqué la formation d'un iodure de glucinium dans l'action de l'iode sur le métal. Ils décrivent ce composé comme étant un sublimé blanc très volatil, selon l'un, moins volatil que le chlorure, suivant l'autre. Aucun travail n'a été publié depuis concernant l'étude de ce corps. La préparation du métal semble d'ailleurs avoir été un obstacle suffisant pour empêcher de nouvelles recherches.

Nous avons pu, en étudiant les propriétés du carbure de glucinium, trouver un procédé nous permettant d'obtenir facilement et en notable quantité un composé cristallisé et défini d'iode et de glucinium. La vapeur d'iode, entraînée par un courant d'hydrogène, ou mieux l'acide iodhydrique sec, attaque, en effet, le carbure de glucinium vers 700°, en produisant un iodure de glucinium très pur.

Pour préparer facilement cet iodure, on dispose un tube de verre de Bohême de 20^{mm} ou 22^{mm} de diamètre sur une petite grille à analyse. Ce tube doit avoir une longueur égale à deux fois celle de la grille. Le carbure de glucinium pulvérisé (5^{gr} à 6^{gr}) est placé dans une nacelle de porcelaine ou dans le tube même. On fait passer un courant de gaz iodhydrique, puis l'on chauffe au rouge cerise. L'attaque du carbure se produit d'une façon régulière, l'iodure distille et se condense dans la partie froide du tube en un feutrage de cristaux.

Lorsque le carbure est bien pur, on obtient de suite un iodure parfaitement blanc que l'on recueille dans un récipient rempli de gaz carbonique sec. S'il est coloré en jaune par une petite quantité d'iodure de fer, il suffit de le

(1) Wöhler, *Pogg. Ann.*, t. XIII; 1828.

(2) Debray, *Annales de Chimie et de Physique*, 8e série, t. XLIV; 1855.

sublimer dans un courant d'acide carbonique sec : l'iodure de fer est entraîné dès le début et l'iodure de glucinium se sublime ensuite en très beaux cristaux.

L'analyse nous a montré que ce corps répond à la formule GlI^2 ou Gl^2I^4, suivant que l'on prend pour poids atomique du glucinium le nombre 9,08 ou bien 13,8.

				Calculé pour GlI^2.
Iode pour 100.....	96,46	96,37	96,19	96,54
Glucinium.....	3,89	3,52	3,47	3,45
	99,95	99,89	99,99	99,99

L'iodure de glucinium se présente en cristaux incolores, très altérables à l'air humide. Sa densité à 15° est très voisine de 4,20. Il fond vers 510° et se sublime déjà notablement avant de fondre. Sa température d'ébullition est comprise entre 585° et 595°. Il sera donc vraisemblablement facile de déterminer sa densité de vapeur. Nous reviendrons plus tard sur ce sujet. L'iodure de glucinium est insoluble dans la benzine, le toluène, l'essence de térébenthine, et légèrement soluble dans le sulfure de carbone.

L'eau réagit violemment sur l'iodure de glucinium en donnant un iodure hydraté soluble. Cette propriété rend le maniement de ce corps un peu délicat, la moindre trace d'eau le transformant immédiatement. Fondu, il est beaucoup moins altérable; aussi est-ce sous cette forme que nous avons étudié ses principales propriétés.

Il distille dans un courant d'hydrogène sec sans altération. Le chlore et le brome le décomposent en donnant les composés correspondants, avec mise en liberté d'iode. Le fluor l'attaque en produisant des fluorures d'iode et de glucinium.

Le fluor et le chlore agissent à froid avec incandescence.

Le cyanogène réagit sur l'iodure de glucinium au-dessous du rouge et donne une matière blanche moins volatile,

produisant avec l'eau une solution limpide présentant les caractères d'un cyanure. On n'avait pu jusqu'à ce jour obtenir de combinaisons cyanées du glucinium.

Chauffé dans l'oxygène, l'iodure de glucinium prend feu au-dessous du rouge. Sa vapeur brûle au contact de l'air. Le soufre le transforme en sulfure fixe au rouge vif et décomposable par l'eau.

Cette expérience met bien en évidence la formation d'un composé sulfuré du glucinium. On sait que Debray et Fremy ont indiqué qu'ils n'avaient pu préparer de sulfure de glucinium en employant les méthodes ordinaires.

Dans un courant d'azote, l'iodure distille sans changer de composition. La vapeur de phosphore, au contraire, le détruit et fournit une combinaison de phosphore et de glucinium.

Le sodium réduit l'iodure de glucinium vers 350°; le potassium et le lithium réagissent avec incandescence vers la même température. Il se forme des iodures alcalins et du glucinium. Le magnésium donne, vers 450°, de l'iodure de magnésium et du glucinium. Cette réaction est importante. L'aluminium, l'argent, le cuivre et le mercure sont sans action au-dessous de la température de ramollissement du verre.

L'hydrogène sulfuré ne réagit pas à la température ordinaire. Si l'on chauffe légèrement, il se forme de l'acide iodhydrique et il reste une substance blanche fixe, analogue au sulfure obtenu par l'action du soufre.

Le gaz ammoniac est absorbé à froid très rapidement et donne une poudre blanche beaucoup moins altérable que l'iodure et répondant, d'après nos analyses, à la formule $2GlI^3, 3AzH^3$. En chauffant légèrement, il se produit une nouvelle absorption d'ammoniac et la substance fond en un liquide incolore, cristallisant par refroidissement. Un contact prolongé donne également naissance à un corps plus riche en ammoniac.

L'iodure de glucinium réagit sur un grand nombre de composés organiques.

Il se dissout dans les alcools bien privés d'eau, sans échauffement notable. Avec l'alcool absolu on obtient un composé cristallin; avec l'éther il produit également une combinaison un peu soluble dans un excès d'éther.

Il ne réagit point à froid, comme l'iodure d'aluminium, sur le tétrachlorure de carbone. Il est également sans action sur le chlorure C^2Cl^4. L'anhydride acétique, le chloral anhydre et un très grand nombre de composés organiques oxygénés donnent des réactions énergiques.

Enfin les ammoniaques composées et les bases organiques, notamment l'aniline et la pyridine, produisent avec l'iodure de glucinium des combinaisons cristallisées.

En résumé, par l'action de l'acide iodhydrique sur le carbure de glucinium nous avons obtenu un iodure de formule GlI^2 en beaux cristaux transparents; ce nouvel iodure est très actif, il réagit sur un grand nombre de corps et pourra servir à préparer avec facilité de nombreux composés du glucinium tels que le phosphure, le sulfure et le cyanure. Il s'unit aussi avec facilité aux composés organiques.

Chlorure de glucinium. — Le chlorure de glucinium a toujours été préparé jusqu'ici par l'action d'un courant de chlore sur un mélange de glucine et de charbon. La méthode que nous venons d'indiquer pour l'iodure s'applique également très bien à la préparation du chlorure. Le carbure de glucinium est, en effet, très facilement attaqué par le chlore ou l'acide chlorhydrique gazeux. Nous avons préparé ainsi commodément du chlorure de glucinium très pur. Nous en avons déterminé le point de fusion qui est très voisin de 440°.

Le chlorure de glucinium est soluble dans l'alcool, l'éther, mais à peu près insoluble dans la benzine, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone.

Il se combine comme l'iodure avec le gaz ammoniac. Il absorbe à froid l'hydrogène phosphoré en donnant un composé blanc, sublimable, décomposable par l'eau. A chaud il donne un phosphure de couleur foncée.

Le soufre réagit également. Il se forme du chlorure de soufre et du sulfure de glucinium; avec l'hydrogène sulfuré nous avons également obtenu au rouge du sulfure de glucinium.

Le chlorure de glucinium se combine à un très grand nombre de composés organiques. Il donne, avec les ammoniaques composées et les bases telles que la pyridine, des combinaisons cristallisées.

Nous avons recherché si le chlorure de glucinium pouvait, comme le chlorure d'aluminium, donner la réaction de MM. Friedel et Crafts. Nous avons, pour cela, essayé la préparation du triphénylméthane, avec 10^{gr} de chlorure de glucinium, 10^{gr} de chloroforme et 55^{gr} de benzine. A froid, aucune réaction ne s'est produite. Après ébullition pendant quatre heures, au réfrigérant ascendant, le liquide a été jeté dans l'eau et la partie surnageante distillée. Tout passait au-dessous de 100°. Le chlorure de glucinium ne donne donc pas la réaction si féconde du chlorure d'aluminium.

Bromure de glucinium. — Le bromure de glucinium a été préparé par Wöhler (1) en faisant agir la vapeur du brome sur le métal. Il s'obtient aussi comme le chlorure par l'action de la vapeur du brome sur un mélange de glucine et de charbon. M. Humpidge a déterminé sa densité de vapeur (2).

Le procédé qui nous a permis d'obtenir l'iodure et le chlorure s'applique également très bien à la préparation du bromure. L'attaque du carbure de glucinium par la

(1) Wohler, *loc. cit.*
(2) Humpidge, *Chem. News*, t. LI, p. 121.

vapeur de brome ou l'acide bromhydrique gazeux s'effectue vers 500° avec incandescence. Le bromure se sublime en belles aiguilles blanches et une distillation dans l'acide carbonique permet de l'obtenir tout à fait pur.

Ce corps se présente en beaux cristaux incolores fusibles vers 490°. A cette température, il se sublime déjà notablement.

L'alcool absolu le dissout en donnant, comme avec le chlorure et l'iodure, une combinaison cristalline.

La plupart des propriétés signalées pour le chlorure et l'iodure se retrouvent également pour le bromure. Nous avons pu, notamment, obtenir des combinaisons avec l'ammoniaque, les ammoniaques composées et les bases organiques.

QUATRIÈME PARTIE.

PRÉPARATION ÉLECTROLYTIQUE DU GLUCINIUM. PRÉPARATION DES ALLIAGES DE GLUCINIUM. ALLIAGES DE CUIVRE ET DE GLUCINIUM. CONCLUSIONS.

Préparation électrolytique du glucinium. — Les différents procédés de préparation du glucinium, employés jusqu'à ce jour, reposent tous sur l'action des métaux alcalins sur les composés halogénés du glucinium. Quelques essais, en vue d'obtenir le métal par l'électrolyse, ont cependant été tentés. MM. Nilson et Peterson (1) ne purent décomposer le chlorure et reconnurent que ce corps ne se laisse pas traverser par le courant. M. Borchers (2) dit avoir obtenu du glucinium en décomposant le bromure

---

(1) NILSON et PETERSON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XIV, p. 426.

(2) BORCHERS, *Zeits. für Electrochemie;* 1895.

double de glucinium et d'ammonium par un courant de 5000 ampères, mais il ne décrit pas le métal obtenu. Enfin M. Warren (1) prétend fabriquer le glucinium industriellement en électrolysant le bromure de glucinium au moyen d'un courant de 8 ampères sous 12 volts. Le métal obtenu, transformé en objet d'art, serait actuellement en possession de l'émir d'Afghanistan. Le bromure de glucinium employé par M. Warren était vraisemblablement impur, car nous avons reconnu que les sels halogénés de glucinium fondus ne conduisent pas le courant.

Les composés que forment le chlore, le brome et l'iode avec le glucinium sont assez difficiles à obtenir, leur altération rapide en présence de l'eau les rend d'un emploi peu pratique. Nous avions pensé que le fluorure de glucinium, dont les propriétés sont mal connues, pouvait présenter quelques avantages. Nous avons réussi à préparer ce composé à l'état de pureté. Il fond très facilement et donne un bain d'une grande transparence ; malheureusement il ne se laisse nullement traverser par le courant, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut.

L'addition de fluorure de sodium ou de potassium le rend conducteur et le glucinium peut en être séparé par électrolyse.

Nous avons alors soumis à l'action du courant les fluorures dont nous avons indiqué la préparation dans la troisième partie de ce travail.

L'électrolyse se fait très commodément dans un creuset de nickel qui sert de pôle négatif, l'électrode positive étant constituée par une lame ou une baguette de charbon graphitique qui ne se désagrège pas sous l'influence du courant.

On commence par fondre le sel au moyen d'un brûleur Bunsen, puis l'on fait passer le courant. On cesse alors de

(1) WARREN, *Chem. News*, t. LXXII, p. 310.

chauffer, la masse se maintenant en fusion ; il faut, d'ailleurs, éviter une trop grande élévation de température et ne pas dépasser le rouge naissant.

Nous avions à notre disposition le courant produit par une petite dynamo, destinée à la charge des accumulateurs et donnant normalement 20 ampères sous 80 volts.

Nous avons successivement employé, comme bain électrolytique, des composés de sodium ou de potassium répondant aux formules GF^2, $2MF$ et GF^2, MF. Nous avons reconnu qu'il était même possible d'augmenter considérablement la proportion de glucinium, sans cesser d'avoir un produit très fusible et bon conducteur. La solubilité dans l'eau croît avec la teneur en glucinium, ce qui permet d'enlever rapidement l'excès de fluorure. Les sels de potassium présentent l'avantage d'être encore plus solubles dans l'eau que ceux de sodium.

Après avoir éliminé, par des lavages aussi rapides que possible, l'excès de fluorure on trouve dans le creuset un feutrage métallique non adhérent, entièrement constitué par des cristaux de glucinium pur. Le creuset n'est pas attaqué. On termine le lavage par de l'alcool absolu et l'on sèche dans le vide sur l'anhydride phosphorique. L'analyse a été faite en attaquant par l'acide azotique et pesant le résidu, ou bien encore par précipitation de la glucine dans la solution nitrique :

	I.	II.	III.
Glucinium pour 100.....	99,53	99,79	99,81

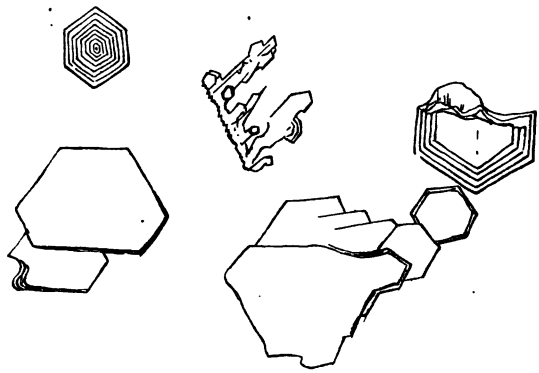
Le glucinium pur se présente en cristaux très brillants, à éclat métallique et à contour hexagonal. Ces cristaux sont quelquefois accolés les uns aux autres ou bien superposés en piles (*fig.* 1).

L'état lamellaire de ces cristaux en rend l'agglomération facile et, en les comprimant dans un mortier d'Abich, ils donnent de petites pastilles assez résistantes, ayant l'aspect et l'éclat d'un métal laminé.

La densité du glucinium cristallisé est 1,73 à 15°.

Ce glucinium est doué de propriétés chimiques très énergiques. Il ne s'altère pas dans l'air sec, mais brûle avec un brillant éclat dans l'oxygène, lorsqu'il est divisé. La

Fig. 1.



température à laquelle il prend feu varie avec son état de division. Projeté dans la flamme d'un brûleur Bunsen, il produit de brillantes étincelles.

Le fluor, le chlore, le brome l'attaquent avec incandescence en donnant les dérivés halogénés correspondants. L'iode réagit plus difficilement.

Les acides étendus et les solutions alcalines dissolvent rapidement le glucinium avec dégagement d'hydrogène.

L'acide sulfurique concentré est réduit très facilement; l'acide nitrique fumant ne l'attaque que superficiellement. A chaud, les hydracides gazeux réagissent avec incandescence.

Le glucinium est susceptible de s'unir à un certain nombre de métaux pour fournir des alliages que nous avons pu préparer d'ailleurs d'une façon indirecte.

Alliages de glucinium. — La température nécessaire pour obtenir la réduction de la glucine par le charbon étant très élevée, il nous a été jusqu'ici impossible d'ob-

tenir le métal, soit en soumettant à l'action de l'arc électrique un mélange de glucine et de charbon en excès, soit en chauffant le carbure de glucinium avec l'oxyde. L'insuccès de ces tentatives peut être attribué à la carburation facile du glucinium et peut-être aussi à sa volatilisation.

Nous avons cependant réussi à préparer des alliages de ce métal, en opérant la réduction de l'oxyde de glucinium en présence d'un autre oxyde ou d'un métal. Ce procédé général nous a permis de faire plusieurs alliages et notamment ceux de cuivre dont nous donnerons la préparation comme type.

Alliages de cuivre et de glucinium. — Lorsqu'on chauffe un mélange d'oxyde de cuivre, d'oxyde de glucinium et de charbon au four électrique, on obtient un lingot bien fondu, constitué par un alliage des deux métaux.

Pour obtenir un bon résultat, il est nécessaire d'opérer avec un mélange bien intime. A cet effet nous avons calciné le mélange des azotates provenant de la dissolution de quantités déterminées des oxydes.

Nous avons employé les mélanges suivants :

	I.	II.
	gr	gr
Glucine	25	25
Oxyde de cuivre	50	190
Charbon.....	10	25

Ces mélanges ont été chauffés au four électrique à creuset de M. Moissan pendant cinq minutes avec un courant de 900 ampères sous 45 volts.

Dans le premier cas, nous avons obtenu un culot métallique de 45^{gr} et de 142^{gr} dans le second. Ces rendements ont été à peu près constants dans d'autres essais similaires.

L'aspect des culots ne diffère pas sensiblement. Ils

peuvent être brisés sous le marteau; ils présentent alors une cassure rouge rosé, rappelant la cassure d'un cuivre aigre. Cette coloration n'est pas la véritable coloration de l'alliage; on reconnaît, à l'examen microscopique, que le produit n'est pas homogène. On en sépare par la chaleur un alliage fusible, jaune pâle, presque blanc, très pur et dont la teneur en glucinium n'a pas été la même dans tous nos essais; il reste, après cette sorte de liquation, un gâteau de cristaux de glucine et d'un oxyde double de glucinium et de cuivre, de couleur rouge, dont on ne peut éviter la présence qu'en opérant avec un excès de charbon et en chauffant plus longtemps. Nous ne pensons pas qu'il y ait avantage à cela, car on carbure ainsi une notable quantité de glucinium et l'on volatilise la majeure partie du cuivre. Il est plus facile d'opérer la séparation de l'alliage cuivre-glucinium pur, par une deuxième fusion qui peut être faite au four Perrot. En effet, en maintenant un des lingots à la température du four Perrot, on voit se produire un suintage de l'alliage et formation d'un culot qui se réunit dans le fond du creuset. Nous avons produit ainsi des alliages renfermant 5 à 10 pour 100 de glucinium.

Les alliages ayant une teneur voisine de 10 pour 100 sont jaune pâle, presque blancs.

Les alliages à 5 pour 100 sont plus jaunes, ils se liment et se polissent facilement. On peut les marteler à chaud et à froid. Ils ne s'oxydent pas à l'air, mais se ternissent sous l'action de l'hydrogène sulfuré. L'acide azotique les dissout très facilement.

Il est très facile, en partant de ces alliages, d'obtenir des alliages moins riches en glucinium; pour cela, il suffit de les fondre avec une quantité déterminée de métal : on obtient un liquide qui se coule facilement et dont la teneur en glucinium peut être prévue.

A la dose de 0,5 pour 100, le glucinium change déjà

notablement l'aspect du cuivre et lui donne une grande sonorité. Nous avons notamment préparé un alliage renfermant 1,32 pour 100 de glucinium. Cet alliage, d'un jaune d'or, est très sonore. Il se lime facilement et peut être forgé.

Nous avons préparé, en suivant une marche identique, les alliages du glucinium avec les métaux usuels et avec un certain nombre de métaux réfractaires, tels que le chrome, le molybdène, le tungstène, etc.

Préparation des alliages de glucinium par électrolyse. — Nous avons, par l'électrolyse des fluorures doubles de glucinium avec les métaux alcalins, préparé aussi des alliages en modifiant un peu le dispositif décrit pour la préparation du métal.

On remplace le creuset de nickel par un creuset de charbon graphitique relié au pôle négatif de la machine, le pôle positif restant constitué par un cylindre de ce même charbon. On place dans ce creuset le métal à allier et on le recouvre d'une couche de sel double. On porte le creuset à la température de fusion du métal et l'on établit le courant; l'opération se conduit d'une façon très régulière, et l'on obtient, par ce procédé, des alliages très purs et d'une teneur en glucinium plus élevée que dans le cas précédent.

Préparation des alliages de glucinium au four Perrot. — Enfin, nous avons pu obtenir des alliages de glucinium en utilisant la propriété que nous avons reconnue au fluorure de glucinium d'être facilement réduit par le magnésium.

On commence par faire un alliage de magnésium avec le métal que l'on veut combiner au glucinium. On fait de préférence un alliage riche cassant. Cet alliage, grossièrement concassé, est mélangé avec du fluorure double de glucinium et de sodium, et le tout est chauffé au four Perrot, dans un creuset de Doulton. Le fluorure de gluci-

nium est réduit et le glucinium libéré s'unit alors au métal primitivement allié au magnésium.

Nous avons, par exemple, avec l'alliage cuivre-magnésium, préparé des alliages de cuivre et de glucinium ne renfermant que peu de magnésium, que l'on éliminait par une deuxième fusion avec du fluorure double.

CONCLUSIONS.

Il résulte des recherches que nous venons d'exposer, un certain nombre de faits nouveaux intéressant l'histoire du glucinium, et que nous résumerons ainsi :

1° Après avoir effectué l'analyse d'échantillons d'émeraude de Limoges, nous avons pu déceler dans ce minéral quelques éléments nouveaux, notamment le manganèse, l'acide phosphorique, l'acide titanique et le fluor libre;

2° Nous avons perfectionné le procédé de Wöhler, pour l'extraction de la glucine de l'émeraude et donné, en outre, deux nouveaux traitements de cette émeraude au four électrique;

3° L'étude des propriétés de la glucine nous a permis de décrire un moyen nouveau de purification rapide de cet oxyde. La pureté du produit obtenu a pu être vérifiée spectralement;

4° Nous avons établi que, par une grande élévation de température, la glucine ne changeait pas notablement de densité, comme cela a été constaté pour la magnésie;

5° Les réducteurs métalliques et, en particulier, le magnésium ne réagissent pas sur la glucine; ce qui nous a conduit à rejeter l'existence de l'hydrure de glucinium de M. Winckler;

6° Nous avons réduit la glucine par le carbone, le silicium et le bore, et préparé deux nouveaux composés du glucinium, le carbure CGl^2 et le borocarbure $C^4Bo^6Gl^6$;

7° Le fluorure de glucinium anhydre, dont les condi-

tions de formation n'étaient pas connues jusqu'ici, a été préparé et étudié;

8° L'action des corps simples halogènes et de leurs hydracides sur le carbure de glucinium nous a fourni un moyen de préparation des composés halogènes du glucinium et notamment de l'iodure, dont l'existence avait été seulement indiquée par Wöhler et par Debray;

9° L'étude de l'action du courant électrique sur les fluorures doubles du glucinium et des métaux alcalins nous a permis de préparer électrolytiquement ce métal à l'état de pureté;

10° Enfin, nous avons donné trois méthodes générales de préparation des alliages du glucinium, que nous avons particulièrement appliquées à l'obtention des alliages du cuivre avec ce métal.

SUR LA POLARISATION DE LA LUMIÈRE DIFFUSÉE PAR LE VERRE DÉPOLI (1);

PAR M. A. LAFAY.

INTRODUCTION.

L'idée des recherches qui font l'objet de ce Mémoire doit son origine aux remarquables travaux de de la Provostaye et Desains sur la diffusion de la chaleur. Ces savants, pour compléter les résultats qu'ils avaient obtenus avec les rayons calorifiques, ont été conduits (2) à étudier

(1) Ce Travail a été exécuté en entier à la Faculté des Sciences de Lyon, laboratoire de M. le Professeur Gouy.

(2) DE LA PROVOSTAYE et DESAINS, *Mémoire sur la diffusion de la chaleur* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 192; 1852).

l'action des corps dépolis sur la lumière naturelle ou polarisée et à mesurer, dans ce dernier cas, la valeur de la dépolarisation produite par la diffusion.

Sur les conseils de Desains, ces mesures furent reprises ultérieurement par M. Gouy, à qui l'on doit l'observation des faits principaux suivants (1) :

La lumière obtenue par la diffusion d'un faisceau polarisé présente en général les caractères d'un mélange de lumière naturelle et elliptique dans lequel la proportion de cette dernière peut atteindre une valeur notable.

Lorsqu'on éclaire, sous une incidence assez grande, la surface dépolie qui produit la diffusion, on observe deux directions particulières qui semblent correspondre à une dépolarisation complète, mais suivant lesquelles une assez forte proportion de lumière est en réalité polarisée circulairement. La vibration est dextrorsum pour l'une et sinistrorsum pour l'autre; dans leur voisinage, on constate une polarisation elliptique très accentuée et de même sens. Quand on fait varier l'orientation du plan de polarisation de la lumière incidente, ces directions décrivent deux nappes coniques qui ont une génératrice commune dans le plan d'incidence; enfin la distribution des axes des vibrations elliptiques paraît dépendre essentiellement de la position de ces directions dans l'espace.

Ces faits indiquaient tout l'intérêt qu'il y avait à étudier plus en détail la diffusion de la lumière polarisée, et je dois m'empresser d'exprimer ici mes plus sincères remercîments à M. Gouy, qui, après avoir mis à ma disposition, dans son laboratoire même, les appareils nécessaires pour poursuivre ces intéressantes recherches, n'a cessé de me prodiguer ses excellents conseils.

---

(1) M. Gouy, *Sur la diffusion de la lumière par les surfaces dépolies de verre ou de métal* (*Comptes rendus*, t. XCXVIII, p. 978 1884).

Si on laisse de côté l'étude photométrique de la réflexion diffuse, qui, depuis Bouguer, a fait l'objet de recherches très étendues, pour ne considérer que les phénomènes de polarisation qui l'accompagnent, on est conduit à diviser les corps en deux groupes. Les uns, tels que le verre et les métaux dépolis, doivent aux aspérités irrégulièrement distribuées sur leur surface la propriété de diffuser la lumière; les autres, comme la porcelaine, le marbre, etc., présentent, en dehors de l'effet superficiel précédent, une diffusion en quelque sorte intérieure due à l'action des corpuscules opaques et des différents accidents répandus dans leur masse.

L'action de ces derniers corps est donc beaucoup plus complexe, et comme, d'autre part, l'expérience a montré qu'ils ne donnent lieu, en général, qu'à des phénomènes de polarisation beaucoup moins intenses; il était naturel de concentrer les recherches sur les corps de la première catégorie, qui non seulement correspondent à un cas plus simple, mais présentent en outre l'avantage de polariser la lumière d'une manière notable.

C'est cette étude que nous avons poursuivie en opérant sur le verre et différents métaux polis de plus en plus, de manière à observer la marche des phénomènes depuis le dépoli ordinaire jusqu'au voisinage du poli spéculaire.

Bien que nous ayons eu l'occasion de faire des mesures assez nombreuses sur les métaux, les résultats obtenus sont encore trop incomplets pour faire l'objet d'une exposition méthodique, et nous nous bornerons, dans ce Mémoire, à examiner les phénomènes de polarisation qui accompagnent la diffusion vitrée.

Notre Travail est divisé en trois Chapitres :

Dans le premier, on trouve la description des appareils employés et le détail des méthodes suivies pour analyser la lumière diffusée. La préparation des surfaces y est indiquée, ainsi que la manière d'évaluer leur degré de dépoli

relatif. Cette évaluation présente des difficultés et, pour classer les plaques, nous avons eu recours à la mesure, un peu incertaine, de l'angle d'incidence à partir duquel elles cessent de réfléchir d'une manière distincte une image lumineuse.

Le Chapitre II est consacré à la description des phénomènes observés lorsque l'on fait varier les principaux éléments dont ils dépendent, tels que polissage et indice du verre, orientation du plan de polarisation et couleur de la lumière incidente. Les quelques diagrammes qui y sont annexés permettent de saisir l'aspect d'ensemble de la diffusion. Enfin, on y a étudié tout spécialement la manière dont se déplacent les directions neutres de M. Gouy, quand l'orientation du plan de polarisation de la lumière incidente varie et quand on prend des verres d'indices différents; l'étude de ce dernier cas met en évidence le lien étroit qui paraît exister entre l'angle brewstérien ($i = \text{arc tang } n$) et les angles que les directions neutres forment avec le faisceau incident.

Dans le troisième Chapitre, la diffusion est envisagée sous un aspect différent et plus théorique. Après avoir établi des relations générales qui ramènent l'étude de ce phénomène à la détermination d'un certain nombre de paramètres fondamentaux, on examine plus en détail le cas particulier où le rayon diffusé que l'on considère se trouve dans le plan d'incidence.

Les mesures faites dans ces conditions ont servi à l'établissement de diagrammes, qui mettent en évidence une ressemblance inattendue entre la diffusion vitrée et la réflexion régulière sur les métaux polis.

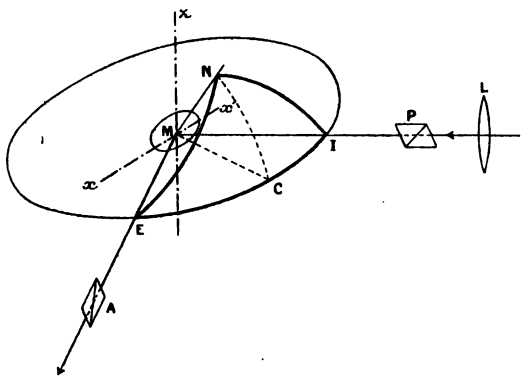
Le reste du Chapitre est consacré à l'examen du cas général, que l'on ne peut traiter que par des moyens détournés et grâce à l'emploi d'un abaque qui évite l'exécution de calculs à peu près impraticables.

CHAPITRE I.

DISPOSITION GÉNÉRALE DES EXPÉRIENCES.

Appareils. — Le dispositif expérimental employé dans ces recherches est le suivant : la lumière est fournie par un régulateur de Foucault, incliné d'environ 20° vers la lentille L (*fig.* 1), afin d'utiliser le mieux possible l'éclat du cratère incandescent que le courant creuse dans le charbon positif. Le faisceau lumineux, rendu parallèle par son passage à travers la lentille, est polarisé dans l'azimut voulu par le nicol P et vient éclairer la plaque dépolie M. L'analyseur A sert à l'examen des rayons diffusés.

Fig. 1.



La distance focale de la lentille ($f = 95^{cm}$) est assez grande pour que les petits déplacements latéraux de l'arc, dus à l'hétérogénéité inévitable des charbons, ne fassent pas varier sensiblement la direction du faisceau incident. Une lentille placée latéralement donne l'image du profil de l'arc sur un écran fixe qui porte des repères convenables à l'aide desquels il est possible de régler la position de la source lumineuse, sans qu'il soit nécessaire d'ex-

poser l'œil, habitué à l'obscurité, au vif éclat du régulateur, qui est enfermé dans une enceinte convenable.

Les plaques soumises à l'expérience sont placées au centre d'un cercle de Jamin, à environ 48^{cm} de la lentille L.

Au début de nos recherches, ces plaques étaient montées sur un appareil à l'aide duquel on pouvait leur donner un mouvement de rotation autour d'un axe horizontal xx'. Cet appareil lui-même était relié à une alidade C qui permettait d'imprimer à tout le système une rotation autour de l'axe vertical Mz; de cette manière, en faisant varier les angles IMC et CMN, on pouvait, en principe, orienter la plaque dans toutes les directions possibles.

En pratique, ce dispositif présente quelques inconvénients. D'abord, il n'est pas possible, à moins de renoncer à des observations sous des incidences élevées, de faire coïncider la surface dépolie avec l'axe de rotation xx', car, dans ce cas, l'ombre portée par les parties du mécanisme qui supportent la plaque empêchent d'observer sous des angles supérieurs à 65° environ. La surface dépolie se trouve donc nécessairement placée en avant de l'axe de rotation et dans son mouvement enveloppe un cylindre ayant pour axe xx'.

Il en résulte que, suivant l'orientation, ce sont des régions différentes de la plaque qui viennent se placer dans le prolongement de l'axe de l'analyseur, d'où la nécessité d'un dépoli parfaitement régulier.

En second lieu, cet appareil donne par une lecture directe les angles IMC $= a$ et CMN $= c$, qui déterminent, il est vrai, la position de la plaque, mais qui n'ont aucune signification physique. Si l'on veut opérer sous une incidence constante IMN $= i$, il est nécessaire de choisir a et c d'après la relation

$$\cos i = \cos a \cos c, \tag{1}$$

et si l'on adopte comme coordonnée fondamentale l'angle dièdre $\alpha = N\overline{MI}E$, on a la deuxième relation

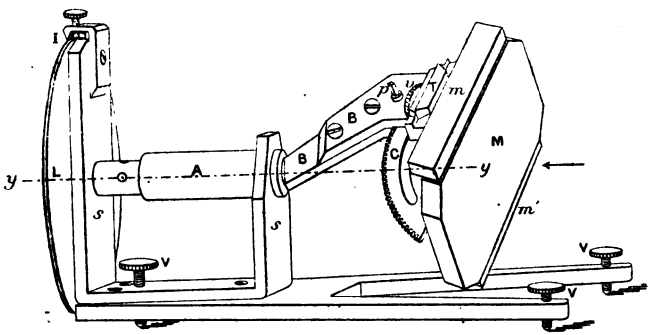
$$\sin c = \sin i \sin \alpha ; \tag{2}$$

dans chaque cas, il est nécessaire de calculer (1) a et c en fonction des valeurs adoptées pour i et α.

Un dernier inconvénient provient de ce qu'on ne peut opérer sur des plaques immergées dans un liquide, et nous avons été conduit à la réalisation d'un autre mécanisme.

Ce second appareil se compose (*fig.* 2) d'un axe cylindrique A qui tourne dans les supports s, s et porte à l'une

Fig. 2.



de ses extrémités un cercle gradué L et à l'autre un bras coudé BB.

Dans une rainure en arc de cercle, pratiquée dans le corps du bras B, glisse à frottement doux un arc denté C, actionné par un pignon noyé dont on voit l'axe en p.

---

(1) Nous avons exécuté ces calculs sans difficulté par l'emploi d'abaques construits d'après les principes exposés dans notre article *Sur les abaques relatifs à la polarisation elliptique* (*Journal de Physique*, p. 178; année 1895).

Perpendiculairement à l'arc denté C se trouve fixée une glissière T sur laquelle coulissent deux mâchoires m, m', entre lesquelles se place la plaque dépolie M; les mâchoires sont fixées dans la position convenable par des vis de pression V.

L'appareil est construit de manière que le centre du cercle C soit en coïncidence avec le prolongement de l'axe $\overline{yy}$ de A, et cela pour toutes les orientations qu'il est possible de donner à l'arc denté en agissant sur le pignon p.

Le plan des arêtes antérieures des mâchoires m. m passe légèrement en arrière du centre du cercle C, de telle sorte que l'on peut, en plaçant la plaque M un peu en avant, faire passer le plan de la face dépolie exactement par ce point central.

Tout le système est porté par trois vis calantes V et se pose sur un plateau perpendiculaire à l'axe Mz (*fig.* 1).

Le réglage consiste à amener l'axe $\overline{yy}$ exactement dans le prolongement de l'axe du polariseur et à placer le centre de l'arc denté CC sur l'axe Mz. Dans ces conditions, on voit qu'il est aisé d'agir séparément sur les paramètres i et α, en faisant mouvoir soit l'arc denté, soit le cercle divisé L.

Un des principaux avantages de cet appareil, c'est de pouvoir être placé sur le fond d'une cuve cylindrique et de permettre des expériences sur des plaques immergées dans l'eau.

Pour ces observations, nous avons employé une cuve de 24^{cm} de diamètre, à parois minces, de manière à éviter, autant que possible, une production de lumière elliptique due au passage à travers le verre; nous nous sommes d'ailleurs assuré, par des expériences directes, que l'action polarisante de cette paroi sur les rayons incidents et diffusés qui la traversaient normalement pouvait être négligée.

Quel que soit le dispositif employé pour le montage des plaques, le réglage d'ensemble de l'appareil ne présente pas de difficultés particulières; nous l'avons effectué par les procédés usuels en montant dans les bonnettes qui supportent l'analyseur et le polariseur un collimateur à fente et une lunette, et en faisant jouer à la plaque le rôle de miroir, quand elle était suffisamment doucie, ou en appliquant sur elle, dans le cas contraire, une lamelle de verre à faces parallèles.

Analyse de la lumière diffusée. — La lumière diffusée est reçue par l'analyseur A, qui vise le centre de la plaque et tourne autour de l'axe M*z* (*fig.* 1) en entraînant une alidade dont le déplacement sur le grand cercle divisé de l'appareil indique directement la valeur de l'angle IME = *r*.

Le rayon lumineux à analyser est constitué d'une manière générale par un mélange de lumière naturelle et de lumière elliptique. La fraction de lumière douée de polarisation augmente à mesure que le grain du dépoli devient plus fin; mais, dans ce cas, l'intensité lumineuse, en dehors de la direction de la réflexion régulière, diminue beaucoup; il s'ensuit que, malgré l'emploi de l'arc électrique, on n'obtient pas une clarté suffisante pour pouvoir mesurer dans de bonnes conditions les éléments de la vibration elliptique avec le compensateur de Jamin.

La frange noire de cet appareil prend, en effet, une grande largeur et se détache mal sur un fond éclairé dû à la présence de la lumière naturelle; les bords en sont estompés et il n'est possible d'effectuer des mesures précises que dans le voisinage de la direction de réflexion régulière.

Ce manque d'intensité est une des principales difficultés que l'on rencontre dans l'étude de la diffusion et nous a empêché, en particulier, d'examiner au spectroscope l'action de la plaque dépolie sur chaque couleur élémentaire.

Pour nous faire une idée de la façon dont varie le phénomène avec la longueur d'onde, nous avons dû opérer séparément sur la lumière obtenue par l'interposition d'un verre rouge ou d'une solution de bleu de Lyon, de manière à obtenir des résultats se rapportant à deux régions différentes du spectre.

Comme l'influence de la couleur n'est pas négligeable dans les régions où la polarisation est elliptique, les observations correspondantes ne pouvaient être faites en lumière blanche et l'on a fait usage de la lumière rouge, qui est celle que l'on peut obtenir avec le plus d'éclat.

L'impossibilité d'utiliser le compensateur de Jamin pour mesurer l'ellipticité nous a fait adopter la méthode du $\frac{1}{4}$ d'onde légèrement modifiée, comme on va l'indiquer, de manière à tenir compte de ce que la lame cristalline n'est jamais rigoureusement $\frac{1}{4}$ d'onde pour la lumière (rouge ou bleue) employée. Nous avons eu également à tourner la difficulté due à la présence de la lumière naturelle dans le faisceau.

A cet effet, les différentes parties de l'analyseur sont disposées comme il suit :

Sur le tambour divisé antérieur, qui, dans l'appareil classique de Jamin, supporte le compensateur, nous avons fait fixer à la place de cette dernière pièce un support entaillé en queue d'aronde, dans lequel peut coulisser une glissière plate présentant, suivant son axe, une fenêtre longitudinale. La lame $\frac{1}{4}$ d'onde se place sur une extrémité de cette fenêtre et l'on peut, quand il est nécessaire, l'interposer sur le trajet du rayon diffusé qui pénètre dans l'analyseur.

Ce rayon arrive à l'œil de l'observateur après avoir traversé un polariscope de Savart, placé dans la partie arrière du tube et relié à une alidade qui se déplace sur le cercle divisé postérieur.

Le polariscope de Savart donne, comme on le sait, des

franges, quelle que soit son orientation, lorsqu'il est traversé par la lumière elliptique; au contraire, lorsque la polarisation est rectiligne, il existe deux azimuts rectangulaires pour lesquels les franges disparaissent.

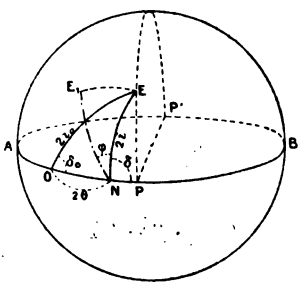
Pour exposer la façon dont nous avons utilisé les propriétés rappelées ci-dessus, nous ferons usage d'un mode de représentation géométrique de la vibration elliptique que nous allons brièvement rappeler (¹).

Soit une vibration elliptique rapportée successivement à des systèmes d'axes rectangulaires (O, x_0, y_0) et (O, x, y) ayant même origine, O.

Désignons par δ la différence de phase des composantes dirigées suivant Ox et Oy, par $\tan g i$ le rapport $\frac{b}{a}$ des amplitudes suivant ces axes et par les mêmes lettres affectées de l'indice o les quantités analogues relatives aux axes (O, x_0, y_0); soit enfin θ l'angle $\widehat{x_0 O x}$.

Sur le grand cercle AB d'une sphère (*fig.* 3) prenons

Fig. 3.



une origine arbitraire O et traçons un arc $OE = 2i_0$ qui fasse avec OB l'angle δ_0.

(¹) Ce mode de représentation a été employé par M. Poincaré (*Théorie math. de la lumière*, t. II); il a le grand avantage de ramener bien des questions à des problèmes ordinaires de Trigonométrie sphérique.

Si l'on prend $\widehat{ON} = 2\theta$ et qu'au point N on exécute les mêmes constructions qu'en O, c'est-à-dire $\widehat{NE} = 2i$ et $\widehat{ENB} = \delta$, *on retombe sur le même point* E, *quelle que soit l'orientation des axes* (O, x, y).

En effet, on a les relations bien connues (¹) :

$$(1) \qquad a^2 = a_0^2 \cos^2\theta + b_0^2 \sin^2\theta + a_0 b_0 \sin 2\theta \cos\delta_0,$$

$$(2) \qquad b^2 = a_0^2 \sin^2\theta + b_0^2 \cos^2\theta - a_0 b_0 \sin 2\theta \cos\delta_0,$$

$$(3) \qquad ab \sin\delta = a_0 b_0 \sin\delta_0.$$

Retranchant (2) de (1), il vient

$$(4) \qquad a^2 - b^2 = (a_0^2 - b_0^2)\cos 2\theta + 2 a_0 b_0 \sin 2\theta \cos\delta_0,$$

et en remarquant que la relation $\operatorname{tang} i = \frac{b}{a}$ entraîne

$$\sin 2i = \frac{2ab}{a^2 + b^2} \qquad \text{et} \qquad \cos 2i = \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2},$$

on a, en remplaçant dans (3) et (4) ab et $a^2 - b^2$ par les quantités proportionnelles

$$\cos 2i = \cos 2i_0 \cos 2\theta + \sin 2i_0 \sin 2\theta \cos\delta_0,$$

$$\frac{\sin 2i_0}{\sin\delta} = \frac{\sin 2i}{\sin\delta_0},$$

qui montrent que $2i_0$, δ_0, 2θ, $2i$ et δ constituent les éléments d'un même triangle ONE.

Ce point E est donc caractéristique de l'ellipse considérée, c'est son *point figuratif*.

Si nous interposons, sur le trajet du rayon elliptique représenté par E, une lame cristalline orientée de telle

(¹) MASCART, *Traité d'Optique*, t. I, p. 216.

façon que, de ses deux sections principales, ce soit celle qui donne une avance φ qui soit dirigée suivant $\overline{Ox}$, c'est-à-dire qui fasse l'angle θ avec l'axe primitif Ox_0; il est aisé de voir que le point figuratif E_1 de la vibration elliptique transmise s'obtiendra en faisant tourner autour de N l'arc NE d'un angle φ dans le sens positif.

L'arc ON caractérise l'orientation de la lame cristalline par rapport aux axes (O, x_0, y_0).

Si, au lieu d'une lame cristalline, on interpose un nicol dont l'orientation correspond au point N, c'est-à-dire qui soit tourné de manière à laisser passer la vibration dirigée suivant Ox, des deux composantes a et b de la lumière elliptique une seule, a, traverse et a pour point figuratif le point N lui-même; quant à l'intensité de la lumière, elle se trouve affaiblie dans le rapport

$$\frac{a^2}{a^2+b^2} = \frac{1}{1+\operatorname{tang}^2 i} = \frac{1+\cos 2i}{2},$$

rapport dont la grandeur varie en sens inverse de la longueur de l'arc $NE = 2i$.

On observe donc un maximum ou un minimum d'éclat quand le nicol prend les orientations qui correspondent à P ou à P', c'est-à-dire, comme on le sait, lorsqu'il est dirigé suivant les axes de l'ellipse.

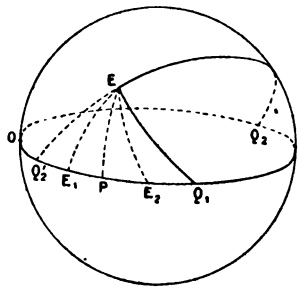
Ceci posé, soit E le point figuratif de la vibration à analyser (*fig.* 4), les inconnues à déterminer sont l'arc OP, qui donne le double (2θ) de l'orientation de l'axe de l'ellipse et l'arc $EP = 2I$ dont on déduit l'ellipticité par la relation $\operatorname{tang} I = \frac{B}{A}$.

La lame $\frac{1}{4}$ d'onde, pour une orientation convenable qui correspond au point figuratif Q_1 par exemple, transforme la vibration elliptique E en une rectiligne E_1 (ce point Q_1 ne peut d'ailleurs être confondu avec le point P que

dans le cas exceptionnel où la lame est rigoureusement $\frac{1}{4}$ d'onde).

La vibration rectiligne E_1 est susceptible de donner au polariscope de Savart une disparition des franges et

Fig. 4.



l'orientation correspondante donne la valeur de l'arc OE_1. On en déduit

$$EQ_1 = OQ_1 - OE_1.$$

De même, le point E se trouve amené en E_2 quand l'orientation, de la lame $\frac{1}{4}$ d'onde, correspond au point Q_2 pour lequel on a $\widehat{EQ_1Q_2} = \widehat{EQ_2O}$. On connaît donc l'arc $OQ'_2 = OQ_2 - 180°$, et l'on obtient la première inconnue du problème

$$OP = \tfrac{1}{2}(OQ_1 + OQ'_2).$$

Le triangle rectangle EPQ_1, dans lequel nous connaissons EQ_1 et

$$PQ_1 = \frac{OQ_1 - OQ'_2}{2}$$

nous donne la deuxième inconnue EP par la relation

$$\cos EP = \frac{\cos EQ_1}{\cos PQ_1}.$$

Dans la pratique, la disparition des franges s'obtient en faisant osciller l'un par rapport à l'autre le polariscope et le tambour qui supporte la lame; dans ce mouvement, il se produit, quand on approche de l'orientation cherchée, une sorte de balancement apparent dans la position des franges, dû à ce qu'elles sont blanches ou noires, suivant que l'on se trouve d'un côté ou de l'autre de la bonne position; cet aspect facilite beaucoup la recherche.

Lorsqu'il était nécessaire, on faisait coulisser la glissière de manière à ne plus interposer le $\frac{1}{4}$ d'onde, et l'orientation pour laquelle les franges du polariscope présentaient un maximum d'intensité indiquait approximativement la direction des axes de l'ellipse, ce qui permettait d'abréger les tâtonnements.

Il est à remarquer que les franges disparaissent pour deux orientations du polariscope qui diffèrent de 90°, de sorte qu'à chacune des positions Q_1 et Q_2 de la lame cristalline correspondent deux positions du polariscope; chaque détermination comportait donc quatre lectures, dont on déduisait un résultat moyen.

Le procédé que nous venons de décrire a été employé pour la plus grande partie des mesures d'ellipticité exécutées au cours de ce travail; cependant, comme il présentait l'inconvénient d'être long et que, d'autre part, le polariscope de Savart ne convenait pas à la recherche plus spéciale, dont on parlera plus loin, des directions pour lesquelles la polarisation est rigoureusement circulaire, nous avons trié dans un grand nombre de lames de mica deux lames respectivement $\frac{1}{4}$ d'onde pour le rouge et le bleu dont nous faisions usage. Ces lames ont été vérifiées par des mesures faites au compensateur de Jamin, et leur emploi nous a permis de suivre la méthode ordinaire.

L'orientation des axes de l'ellipse s'obtenait à l'aide d'un biquartz de Soleil, suivi d'un prisme biréfringent

que l'on faisait tourner jusqu'à l'égalité des teintes des deux images (¹).

L'orientation des axes une fois déterminée, on faisait coulisser la glissière pour amener sur le trajet des rayons le $\frac{1}{4}$ d'onde correspondant à la lumière employée; on orientait le tambour de manière à placer l'axe de la lame cristalline parallèlement à la direction connue de l'axe de l'ellipse, et l'on mesurait l'orientation de la vibration rectiligne obtenue.

Préparation des plaques. — Les plaques de verre qui ont servi aux observations ont été dépolies et travaillées par les procédés employés ordinairement par les opticiens. Pour obtenir un dépoli à grain de plus en plus fin, on les frottait sur une dalle de Saint-Gobain aussi plane que possible, en interposant de l'émeri obtenu par des lévigations de plus en plus prolongées. Nous avons employé trois espèces d'émeri préparées autrefois par M. Gouy, qui a bien voulu les mettre à notre disposition; nous les désignerons par les numéros 1, 2, 3 : le n° 1, qui est le plus grossier, correspond à peu près au produit vendu dans le commerce sous le nom d'*émeri* 30 *minutes*.

A priori, nous avions pensé pouvoir donner une définition assez précise des conditions expérimentales, en indiquant le numéro de l'émeri employé pour obtenir le dépoli et en caractérisant, au besoin, ce produit par la grandeur moyenne de ses grains, mesurée au microscope; nous n'avons pas tardé à reconnaître qu'il n'en était rien. Pour un même émeri, le grain du dépoli varie non seule-

(¹) En opérant en lumière homogène le biquartz perd beaucoup de sa sensibilité, c'est pourquoi il est bon de l'observer à travers un prisme biréfringent qui permet de voir simultanément les quatre images complémentaires deux à deux des lunules dont on peut, par suite, égaler la teinte avec plus de précision.

ment avec la nature du verre, mais encore avec une foule d'autres circonstances dont il est impossible de tenir compte, et l'on obtient, avec des surfaces travaillées dans des conditions aussi identiques que possible, des résultats qui diffèrent notablement, comme on peut en juger par le Tableau de la page suivante.

Ce Tableau donne, par leurs coordonnées (r et α), les directions (1) suivant lesquelles on peut observer de la lumière circulaire diffusée par les surfaces 1 et 1 *bis* préparées de la même façon avec le même verre et le même émeri.

---

(1) Ces directions jouissent de la propriété d'être très sensiblement influencées par le moindre changement dans le degré de polissage. Dans l'exemple choisi, l'angle limite de réflexion distincte variant seulement de quarante-cinq minutes, les valeurs de r diffèrent de quelques degrés.

Incidence : 60°.

Plaques.	Limite de réflexion distincte.	$\alpha = 0°$.	$\alpha = 10°$.	$\alpha = 20°$.	$\alpha = 30°$.	$\alpha = 40°$.	$\alpha = 50°$.	$\alpha = 60°$.	$\alpha = 70°$.
N° 1 *bis*.....	69°.15′	$r = 107°.30'$	107°	105° ′	101° ′	96°	91°	86°	81°
N° 1.....	70	$r = 105.30$	105	101.30	96.30	91	85	80	75
Différences.....		2	2	3.30	4.30	5	6	6	6

Incidence : 30°.

Plaques.	Limite de réflexion distincte.	$\alpha = 0°$.	$\alpha = 10°$.	$\alpha = 20°$.	$\alpha = 30°$.	$\alpha = 40°$.	$\alpha = 50°$.
N° 1 *bis*.....	69°.15′	$r = 105°$	105°.30′	105° ′	104°.30′	103°.30′	103°
N° 1.....	70	$r = 104$	103.30	102.30	101.30	100	98
Différences.....		1	2	2.30	3	3.30	5

Observation. — Malgré les précautions prises pour faire subir aux deux plaques 1 et 1 *bis* un travail identique, la valeur de l'angle limite de réflexion distincte montre que 1 *bis* a le grain plus fin que 1.

Le numéro de l'émeri ne correspondant à rien de précis ne peut être employé que comme une indication grossière.

Pour se faire une idée plus nette sur le dépoli d'une surface et pour l'évaluer avec plus de précision, il convient de mesurer l'angle d'incidence à partir duquel on commence à pouvoir obtenir par réflexion une image nette d'une fente lumineuse, ou d'un objet filiforme quelconque; cet angle est d'autant plus grand que le polissage est moins poussé. Si l'appréciation de la netteté d'une image n'était pas variable avec les observateurs, cet élément aurait une valeur indiscutable et permettrait de plus, comme l'a observé Fresnel, de se faire une idée sur la grandeur relative des aspérités de la surface et de la longueur d'onde (1).

Nous avons fait notre possible pour évaluer cette netteté de la même façon dans chaque cas en donnant à la fente lumineuse les mêmes dimensions et en opérant avec une lumière monochromatique d'intensité uniforme. Nous avons ainsi mesuré, pour chaque surface soumise à l'expérience, un angle que nous désignons sous le nom d'*angle limite de réflexion distincte* et qui caractérise d'une manière assez approchée son degré de dépoli relatif.

D'ailleurs, dans l'état actuel de nos connaissances sur la réflexion diffuse, il importe surtout d'étudier comment varient les éléments caractéristiques de la lumière diffusée lorsque la finesse des grains augmente; quand on sera parvenu à élucider la nature intime de ces phénomènes, on trouvera vraisemblablement le moyen d'évaluer le degré de polissage d'une façon précise et indépendante des observateurs d'après la valeur même de ces éléments.

Après avoir poussé aussi loin que possible le polissage avec l'émeri n° 3, on frottait les plaques sur une feuille de papier à grain fin, tendue sur une dalle de verre bien plane

(1) FRESNEL, *Œuvres*, t. I, p. 225.

imprégnée de rouge d'Angleterre; la surface s'éclaircissait alors peu à peu jusqu'au poli spéculaire.

Lorsqu'une plaque était prête pour l'expérience, avant de la monter sur l'appareil, on avait soin de recouvrir sa surface postérieure non dépolie d'une couche de vernis noir, destinée à éviter l'action perturbatrice des réflexions intérieures.

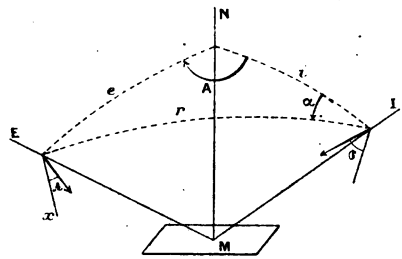
CHAPITRE II.

DESCRIPTION GÉNÉRALE DES PHÉNOMÈNES.

Avant d'aborder la description des particularités présentées par le phénomène de la diffusion, nous allons définir les principaux éléments qui permettent de caractériser avec précision les conditions expérimentales.

Soit (*fig.* 5) IM le rayon incident qui illumine la sur-

Fig. 5.



face M; nous désignerons comme d'habitude, sous le nom d'*angle d'incidence,* l'angle $i = \mathrm{NMI}$ compté de o à $\frac{\pi}{2}$ à partir de la normale MN.

La position dans l'espace d'un rayon diffusé quelconque ME émis par cette surface est déterminée par la connaissance de l'angle dièdre $\alpha = \mathrm{N\overline{MI}E}$ et de l'angle plan $r = \mathrm{IME}$ du trièdre MNIE. Si l'on considère la lumière envoyée suivant ME comme due à la production de ré-

flexions régulières sur une foule de petites facettes convenablement orientées sur la surface dépolie, le plan commun de toutes ces réflexions est précisément IME; pour cette raison, nous avons donné à α et r les noms d'*azimut* et d'*angle de réflexion fictive*. L'angle r peut varier de o à π à partir de MI comme origine; les azimuts α sont comptés de $-\pi$ à $+\pi$ en prenant le plan d'incidence comme origine, et comme sens positif la gauche d'un observateur qui, ayant les pieds en M et la tête en I, regarderait MN.

Il suffit de se reporter au Chapitre précédent (*fig.* 1) pour voir que le plan de réflexion fictive coïncide avec celui du grand cercle divisé de l'appareil de Jamin que nous avons employé. Le paramètre r était celui que nous pouvions faire varier avec le plus de facilité, et c'est une des raisons qui nous ont fait adopter les coordonnées r et α. On aurait pu, en effet, à l'exemple de M. Gouy, définir la direction ME par l'*angle d'émission* $e = \text{NME}$ et l'azimut correspondant $\text{A} = \overline{\text{IN}}\overline{\text{ME}}$.

L'état de polarisation de la lumière sera toujours, dans ce qui suit, caractérisé par l'indication des éléments de la vibration lumineuse elle-même, et, pour fixer les idées, nous admettrons avec Fresnel qu'une vibration rectiligne est normale au plan de polarisation correspondant.

L'orientation de la vibration rectiligne incidente est déterminée par l'angle qu'elle fait avec une direction perpendiculaire au plan d'incidence menée vers la droite d'un observateur qui, debout suivant MN, regarderait en I. Cet angle, compté positivement en sens inverse de la direction positive de α, est désigné par la lettre $\mathfrak{P}$.

Enfin la vibration diffusée, généralement elliptique, est définie par l'orientation $\mathfrak{A}$ de son grand axe rapportée à la perpendiculaire Ex au plan de réflexion fictive et par l'angle I dont la tangente est égale au rapport de ses axes.

L'ordre suivi dans l'exécution des expériences était,

en général, le suivant ; Après avoir donné à i, φ et α des valeurs déterminées, on analysait la lumière diffusée suivant les diverses directions obtenues en faisant varier r de dix en dix degrés; on étudiait ainsi la diffusion dans le plan de réflexion fictive d'azimut α, après quoi l'on recommençait les mêmes opérations pour de nouvelles valeurs de α jusqu'à ce que l'on ait balayé complètement l'espace situé au-dessus de la plaque.

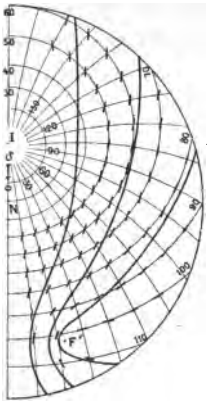
Pour représenter simplement l'ensemble des résultats obtenus dans chaque série d'expériences, nous avons construit des diagrammes basés sur les considérations suivantes :

Soit une sphère de rayon très grand par rapport aux dimensions de l'élément de plaque examiné; supposons que ce dernier en occupe le centre et lui soit invariablement lié. Au point de rencontre de cette sphère et d'un rayon diffusé quelconque, traçons une petite ellipse semblable à la vibration elliptique correspondante; en opérant ainsi pour un assez grand nombre de directions, nous obtiendrons un dessin qui résumera les observations. Si de plus on indique les points où cette sphère est rencontrée par la normale à la plaque et par le rayon incident, ainsi que l'orientation de la vibration incidente, on aura tous les éléments nécessaires pour se faire une idée du phénomène indépendamment des coordonnées expérimentales choisies.

En pratique, on substitue à ce dessin hémisphérique sa représentation plane par un procédé cartographique convenable, et, au lieu de tracer les ellipses, on indique la direction de leur grand axe en inscrivant à côté la valeur correspondante de I $\left(\operatorname{tang} I = \frac{B}{A}\right)$.

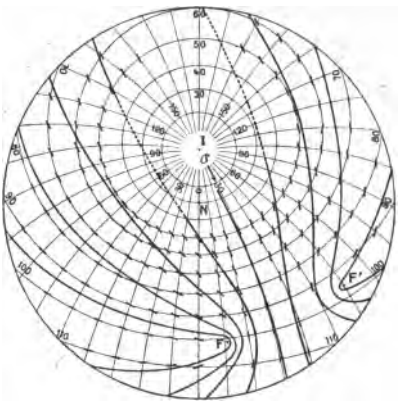
Au début, nous avons employé la projection stéréographique en prenant pour plan de projection le plan même de la plaque et pour point de vue le pôle situé au-dessous,

Fig. 6.



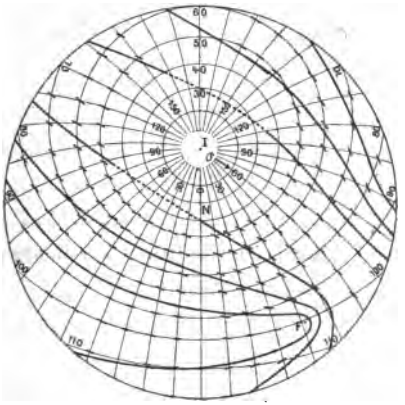
($\mathfrak{P} = 90°$)

Fig. 7.



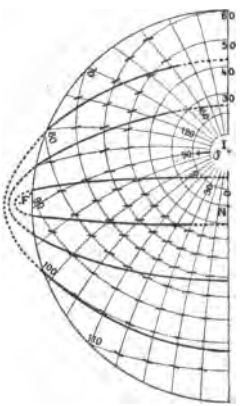
($\mathfrak{P} = 60°$)

Fig. 8.



($\mathfrak{P} = 30°$)

Fig. 9.



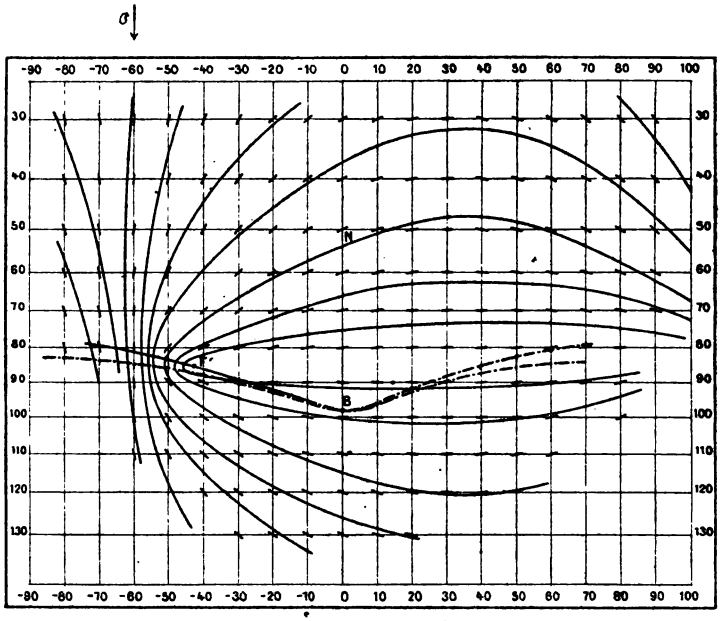
($\mathfrak{P} = 0°$)

Aspect général des phénomènes lorsque $\mathfrak{P}$ varie (*fig.* 6, 7, 8 et 9)
(incidence 30°, lumière blanche).

Plaque 1 dépolie à l'émeri n° 1 ($n_D = 1,585$).
Ang. lim. de réf. distincte = 70°.

on obtient ainsi des diagrammes tels que ceux des *fig.* 6, 7, 8, 9 qui rendent bien l'aspect de la sphère, mais présentent l'inconvénient d'exiger un canevas spécial pour chaque incidence. De plus, quand on veut dessiner avec précision une direction déterminée par la valeur angu-

Fig. 10.



Plaque F. — Flint très dense immergé dans l'eau (incidence 50°, lumière rouge)
Indice relatif = 1,278. Dépoli à l'émeri n° 2.
Ang. lim. de réf. distincte = 68°.
($\mathcal{P} = 150°$)

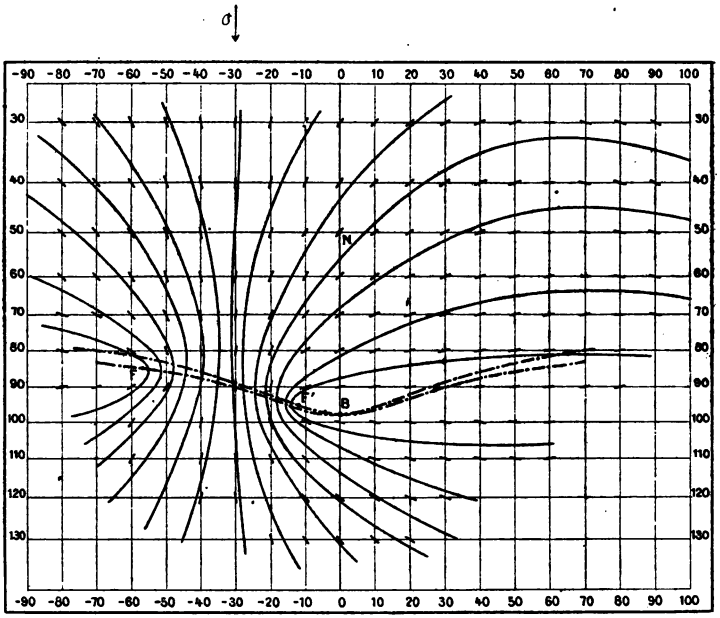
laire $\mathcal{L}$, il est nécessaire de mener la tangente au parallèle passant par le point (α, r) correspondant.

Ces raisons nous ont fait dans la suite adopter la projection de Mercator, en prenant le plan de l'onde incidente pour équateur (*fig.* 10, 11, 12, 13, 14). Nous avons également employé, mais dans un but spécial, des projec-

tions stéréographiques ayant pour axe le rayon incident (*fig.* 15).

Sur les diagrammes annexés à ce Mémoire, les directions des axes des ellipses données directement par l'expérience sont figurées par un petit trait, et nous avons tracé

Fig. 11.



Plaque F. — Flint très dense immergé dans l'eau (incidence 50°, lumière rouge).
Indice relatif = 1,278. Dépoli à l'émeri n° 2.
Ang. lim. de réf. distincte = 68°.
($\mathfrak{P} = 120°$)

d'après ces directions un certain nombre de courbes continues qui montrent plus clairement comment varie l'angle $\mathfrak{A}$. Au lieu d'inscrire les valeurs de l'angle I, nous avons préféré tracer sur quelques-unes (*fig.* 12, 13, 14) des courbes d'égale ellipticité.

Sur chaque diagramme se trouvent indiqués l'indice du

verre, son état de polissage, la valeur de l'angle limite de réflexion distincte correspondant, l'espèce de lumière employée, l'angle d'incidence i et l'orientation $\mathfrak{P}$ de la vibration incidente.

Fig. 12.

Plaque 1 ($n_D = 1,585$).
Ang. lim. de réf. distincte = 70°
($\mathfrak{P} = 90°$).

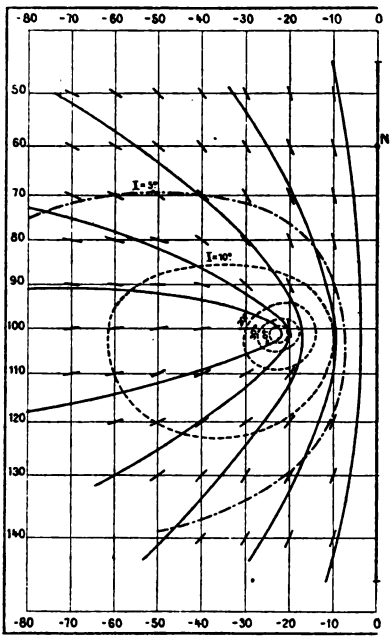
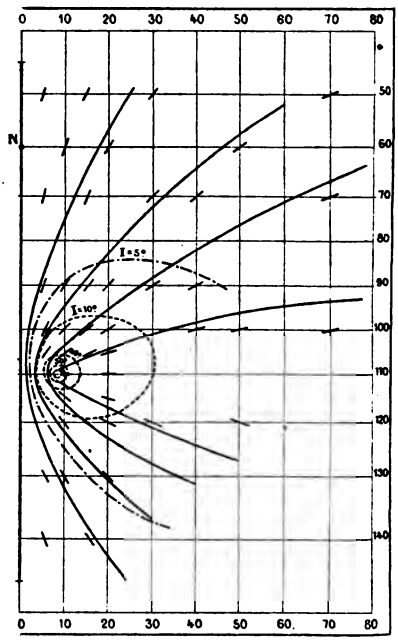


Fig. 13.

Plaque 3 ($n_D = 1,585$).
Ang. lim. de réf. distincte = 0°.
($\mathfrak{P} = 90°$).



Contraction de la zone d'ellipticité sensible quand le poli augmente.

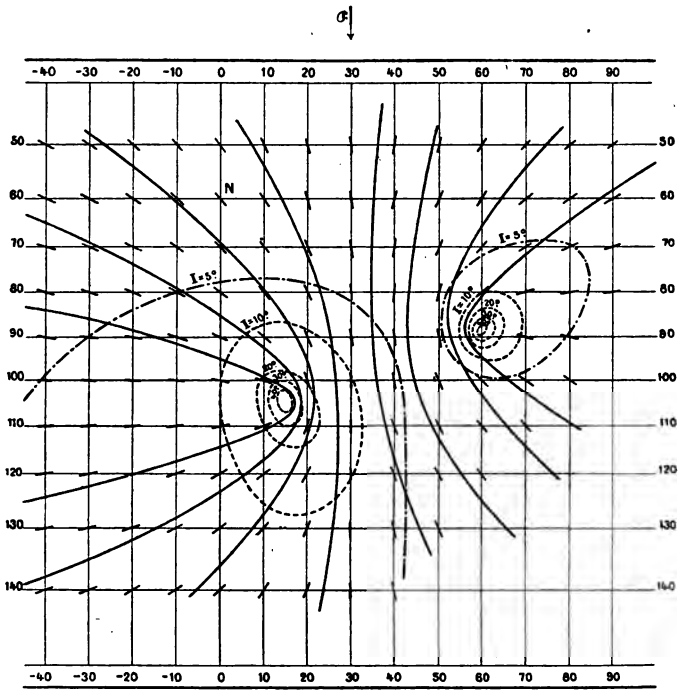
(Les courbes d'égale ellipticité sont tracées en pointillé. $I = \text{arc tang } \frac{B}{A}$)

Le point d'intersection de la sphère par la normale à la plaque est désigné par N; la lettre I représente la trace du rayon incident sur cette surface : pour abréger, nous l'appellerons *point d'incidence*. Dans le cas de la projection de Mercator le point I se trouve naturellement rejeté

à l'infini; enfin le plan méridien qui contient la vibration incidente est marqué d'une flèche $\mathfrak{P}$.

L'examen des différents diagrammes (*fig.* 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14) permet seul de saisir dans son en-

Fig. 14.



Distribution de la lumière polarisée elliptique autour des foyers (incidence 60°, lumière rouge).

Plaque 1 ($n_D = 1{,}585$). Angle lim. de réf. distincte = 70°. ($\mathfrak{P} = 60°$)

(Les courbes d'égale ellipticité sont tracées en pointillé.)

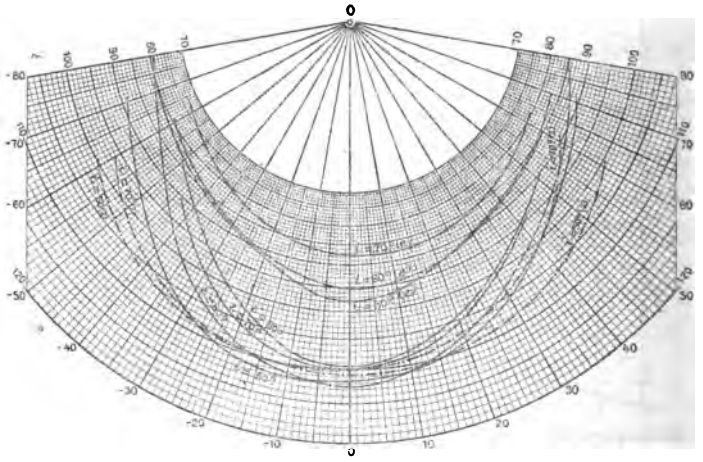
semble l'aspect général du phénomène. Pour une incidence assez grande et pour une orientation convenable du plan de polarisation de la lumière incidente, on peut, comme l'a découvert M. Gouy, observer deux directions suivant

lesquelles la lumière diffusée émise est polarisée circulairement ; les points correspondants F et F′ ont une assez grande importance et nous les désignerons sous le nom de *foyers*.

En un point quelconque d'un diagramme, c'est-à-dire

Fig. 15.

Courbes décrites par le foyer dextrorsum pour diverses conditions expérimentales.



LÉGENDE.

1° Trait plein marqué (*e*). — Flint très dense immergé dans l'eau, incidences 50°, 60° et 70° (ind. relatif = 1,278, réf. dist. lim. = 68°).

2° Trait plein. — Flint très dense dans l'air, incidences 50°, 60°, 70° et 80° (n_D = 1,68, réf. distincte limite = 65°).

3° Trait mixte (plaque 2). — Incidences 50° et 70° (n_D = 1,585, réf. distincte limite = 66°). Forme circulaire.

pour une direction arbitraire, l'ellipse qui caractérise la lumière polarisée a ses axes à peu près dirigés suivant les tangentes aux deux coniques sphériques homofocales qui, passant par ce point, auraient pour foyers F et F′.

Cette image géométrique est celle qui nous paraît la plus propre à donner une idée de l'aspect du phénomène,

mais nous devons nous hâter de dire qu'elle ne constitue qu'un à peu près assez grossier.

Quand l'orientation de la vibration incidente varie, les foyers se déplacent dans le même sens en restant de part et d'autre du plan déterminé par la vibration et le rayon incident.

Pour des valeurs convenables de $\mathfrak{P}$, il peut arriver que l'un des foyers atteigne le bord de la plaque et disparaisse (*fig.* 8, 9); mais, même dans ce cas, les directions observées semblent encore tourner autour d'un foyer fictif situé dans l'hémisphère placé au-dessous du plan de la surface dépolie.

Ce fait montre d'ailleurs l'inexactitude de l'image employée plus haut, quand nous avons comparé les directions inscrites sur nos diagrammes à celles des tangentes aux coniques sphériques ayant pour foyers les points F et F'; s'il en était ainsi, en effet, un foyer apparaîtrait au point diamétralement opposé du foyer qui franchit les bords de la plaque; l'examen de la *fig.* 8 montre qu'il n'en est rien.

Si, pour une même orientation du plan de polarisation de la lumière incidente, on compare les résultats obtenus quand l'angle d'incidence et le degré de poli varient, on remarque que, pour les régions éloignées des foyers, l'angle $\mathfrak{A}$ a sensiblement les mêmes valeurs, mais il n'en est plus de même dans leur voisinage; on constate facilement ce fait par la comparaison de deux diagrammes, tels que ceux des *fig.* 12 et 13, et en dressant des Tableaux tels que le suivant.

Comparaison entre les plaques n° 1 *et* n° 3 ($i = 80°$, $\mathfrak{P} = 60°$, *lumière rouge*).

Les deux plaques sont en même verre ($n_D = 1,585$), le dépoli seul diffère.

L'angle limite de réflexion distincte est de 70° pour le n° 1; la plaque 3 donne une réflexion distincte, même sous l'incidence normale.

Les coordonnées des foyers sont :

$$\text{Plaque 1.....} \begin{cases} r = 102, & r' = 85, \\ \alpha = 8, & \alpha' = 60; \end{cases}$$

$$\text{Plaque 2 ....} \begin{cases} r = 111, & r' = 92, \\ \alpha = 14, & \alpha' = 54. \end{cases}$$

Les nombres inscrits dans le Tableau, à l'intersection des colonnes (α) et des lignes (r), indiquent les différences entre les valeurs de $\mathcal{A}$ obtenues dans la direction (α, r) avec les plaques (3) et (1).

Valeurs de r.	Valeurs de α.										
	—5o.	—4o.	—3o.	—2o.	—1o.	o.	1o.	2o.	3o.	4o.	5o.
16o	3	3	2	6	3	4	2	o	1	— 1	2
15o	4	5	4	4	3	2	3,3o	— 1	1	o	— 2
14o	6	4	7	7	5	7	5	o,35	1	— 3	— 4
13o	6	5	8	9	9	9	11	4	—1	— 2	— 3
12o	5	6	10	10	10	16	22	5	o	— 2	— 5
11o	6	6	9	12	14	24	45	— 8	1	7	— 3
1oo	6	6	7	13	15	22	11	—1o	6	9	»
9o	3	6	7	1o	14	7	—3	— 3	3	21	39
8o	4	2	5	1o	11	1	o	1	o	1o	14
7o	3	2	5	5	5	2	o	»	o	»	5

A mesure que l'incidence diminue, les foyers s'approchent des limites du diagramme et finissent par en sortir, mais conservent encore ce caractère fictif signalé plus haut.

L'ellipticité de la lumière diffusée n'est notable que dans le voisinage des foyers, comme le prouve l'examen du Tableau suivant :

Plaque 1 ($i = 80°$, $\mathfrak{P} = 60°$, *lumière rouge*, $n_D = 1{,}585$).

Variations de $I = \text{arc tang } \frac{B}{A}$ autour du foyer F $\begin{cases} r = 102 \\ \alpha = 8 \end{cases}$.

Valeurs de r.	Valeurs de α.						
	−20.	−10.	0.	10.	20.	30.	40.
70	4° 30′	5°	5°	4° 30′	3°	2°	0°
80	8	10	11	10	7	4	1
90	12	15	20	21	15	7	2
100	13	17	25	40	20	10	6
110	12	16	23	27	19	11	8
120	10	14	20	19	14	11	5
130	7	8	9	9	7	5	2

On peut également se rendre compte sur les diagrammes de la rapidité avec laquelle s'aplatissent les ellipses à mesure que l'on s'éloigne des points foçaux; à cet effet, nous avons tracé (*fig.* 12, 13, 14) des courbes qui joignent entre eux les points pour lesquels l'ellipticité est la même et correspond aux valeurs $I = 45°$, 40°, 30°, 20°, 10° et 5°; on peut les assimiler à des courbes de niveau tracées sur une surface topographique dont les différents points auraient respectivement une cote égale à la valeur correspondante de I. On voit que ces surfaces constituent des pics très aigus qui ont pour sommets F et F'.

Les vibrations qui correspondent aux foyers sont respectivement circulaires dextrorsum et sinistrorsum; il en est de même des vibrations elliptiques environnantes. Comme en dehors du voisinage des foyers la vibration est très sensiblement rectiligne, il n'est pas possible de déterminer avec précision la ligne de démarcation qui sépare la région du diagramme qui correspond aux vibrations dextrorsum de celle où elles ont un sens contraire.

Il est d'ailleurs facile de distinguer le sens de la polarisation en examinant la plaque avec un polariscope de

Bravais convenablement étudié et les observations se traduisent par la règle suivante :

Sur les diagrammes, les grands axes des ellipses qui environnent un foyer sont orientés comme les tangentes aux parties courbes des lettres D *et* G, *suivant que le foyer est droit ou gauche.*

Sur les figures, la lettre F′ correspond au foyer sinistrorsum.

On voit quel rôle important *semblent* jouer les foyers dans le phénomène de la diffusion; nous les avons, en conséquence, étudié de plus près et nous allons indiquer la méthode expérimentale employée pour les déterminer avec précision.

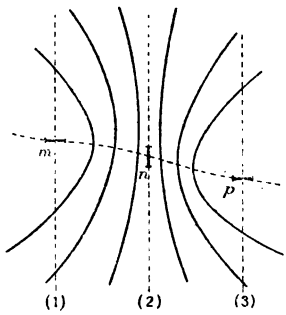
Lorsque l'on vise dans la direction qui correspond à un foyer, les deux plages du biquartz présentent des teintes égales pour toutes les orientations du nicol analyseur; mais ce caractère n'est sensible que pour les rayons diffusés dans des directions relativement voisines du plan d'incidence; il n'en est plus de même quand l'angle α est un peu grand; dans ce cas, en effet, la proportion de lumière polarisée contenue dans le faisceau est de plus en plus faible, en même temps que l'intensité totale est considérablement diminuée; il en résulte que l'on observe encore l'apparence de l'égalité des teintes du biquartz pour des directions qui diffèrent notablement de la direction focale vraie.

En plus de cette difficulté, inhérente à la nature même du phénomène, il s'en présentait une autre provenant de ce que notre appareil ne permettait pas de faire varier commodément, d'une manière continue, l'azimut de réflexion fictive α. Or, il est clair que si l'on se donne pour i et φ certaines valeurs, la position correspondante des foyers est complètement déterminée, et il serait nécessaire

de faire varier lentement et par degrés insensibles la valeur de α pour pouvoir amener le plan de réflexion fictive qui contient l'un de ces foyers, en coïncidence avec le grand cercle de l'appareil. Ceci étant impossible, nous avons dû opérer autrement et nous donner α et i, en laissant $\mathfrak{P}$ variable.

En agissant ainsi, ce sont les foyers, c'est-à-dire en quelque sorte le diagramme tout entier, qui se déplacent par rapport aux différents grands cercles $\alpha = \text{const.}$, de sorte que, suivant la valeur de $\mathfrak{P}$, le plan α, qui coïncide avec le cercle horizontal de notre appareil, peut occuper l'une des trois positions relatives (1), (2) ou (3) (*fig.* 16).

Fig. 16.



Donc si, après avoir placé l'axe du nicol analyseur parallèlement au plan du limbe, on fait varier r de manière à établir l'égalité des teintes du biquartz, on obtient, suivant le cas, un point tel que m, n ou p, situé sur une courbe qui passe nécessairement par les deux foyers.

De plus, suivant que l'on se trouve dans une situation telle que (2) ou (1) et (3), après avoir obtenu l'égalité des teintes du biquartz par un choix convenable de r, on observera que, pour un déplacement angulaire du nicol analyseur, l'une des lames (la droite, par exemple) devient plus sombre pour tous les points tels que (2), tandis que,

pour une rotation de même sens, c'est la gauche qui s'assombrit dans les situations (1) et (3). Cela provient de ce que, dans le premier cas, le grand axe de l'ellipse est dirigé suivant le grand cercle α, tandis que, dans les deux autres cas, il est orienté perpendiculairement.

On déterminera donc des valeurs de r qui correspondent à des points de plus en plus voisins des foyers, et, comme ces valeurs varient lentement, il est possible d'obtenir assez exactement celles qui conviennent aux foyers.

La valeur de $\mathfrak{P}$, qui amène le foyer dans le plan du limbe, est, au contraire, connue avec moins de précision, parce que, à mesure que l'on s'approche des directions pour lesquelles la polarisation est circulaire, il devient de plus en plus difficile de distinguer si l'on se trouve dans une région telle que (2) ou (1) et (3).

L'emploi de la méthode que nous venons d'exposer nous a permis d'obtenir, pour diverses incidences, des séries de valeurs $\mathfrak{P}$, α, r qui correspondent aux foyers; prenant α comme argument, nous avons ensuite construit des courbes telles que celles de la *fig.* 17, qui permettent de déterminer les coordonnées α, r d'un foyer quand $\mathfrak{P}$ est connu.

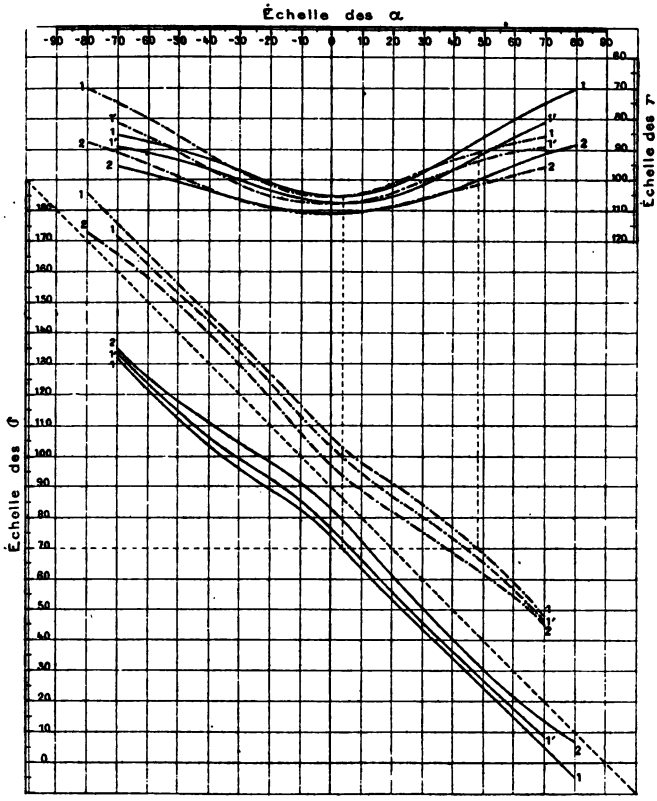
Sur ce dessin se trouvent réunis les résultats obtenus pour l'incidence de 60°, avec trois plaques, 1, 1 *bis* et 2, qui ont respectivement 70°, 69°15′ et 66° pour angles limites de réflexion distincte et sont faites avec le même verre ($n_D = 1,585$); les courbes qui se rapportent à ces plaques sont distinguées par les numéros correspondants 1, 1′ et 2; enfin le trait plein est relatif au foyer dextrorsum, le trait mixte (—·—·—·—·—) à l'autre foyer.

Dans le cas de la plaque 1, nous avons indiqué en pointillé la construction qui donne les coordonnées des foyers pour $\mathfrak{P} = 70°$; on trouve

$$\text{F} \begin{cases} r = 105°, \\ \alpha = 3°,30', \end{cases} \qquad \text{F}' \begin{cases} r' = 91°, \\ \alpha' = 48°. \end{cases}$$

C'est par des constructions analogues que l'on a déterminé les points F et F′ indiqués sur les diagrammes.

Fig. 17.



Courbes reliant les valeurs de φ, α et r,
qui correspondent aux foyers (plaques 1, 1 *bis* et 2).
(Incidence 60°)

L'examen de la *fig.* 17 met en outre en évidence les faits suivants :

1° Pour une même valeur de φ, l'angle dièdre $(\alpha' - \alpha)$, déterminé par le rayon incident et les deux foyers, est d'autant plus faible que le dépoli est plus fin. Cet angle a

sa valeur minimum pour $\varphi = 90°$, c'est-à-dire quand la lumière est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

2° La courbe décrite par un même foyer s'éloigne du point d'incidence à mesure que le polissage augmente.

D'ailleurs, on a déjà pu voir (*fig.* 12, 13) que, dans les mêmes conditions, la zone d'ellipticité sensible se contractait avec rapidité autour des foyers.

Ce sont là les trois principaux caractères que l'on observe lorsque le travail de la surface est de plus en plus poussé.

Les deux courbes décrites par F et F' se coupent en un même point B dans le plan d'incidence; suivant la direction correspondante, le rayon diffusé peut être circulaire dextrorsum ou sinistrorsum pour des orientations de la vibration incidente convenablement choisies et symétriques par rapport au plan d'incidence. On en déduit facilement que, pour cette direction intéressante que nous appellerons *direction principale,* la composante parallèle et la composante normale au plan d'incidence ont une différence de phase égale à $\frac{1}{4}$ d'ondulation.

Au début de nos recherches, l'étude de quelques plaques, dont l'indice était voisin de 1,57, nous avait donné, pour le lieu des foyers, des courbes assimilables à des arcs de cercle (1); mais cette loi simple, qui, comme nous l'avions déjà observé, ne s'étendait pas aux métaux, ne s'est pas vérifiée davantage pour des indices notablement différents de la valeur ci-dessus.

La *fig.* 15 représente, pour différentes incidences, les courbes décrites par le foyer dextrorsum, dans le cas d'un

(1) A. LAFAY, *Sur la polarisation de la lumière diffusée par les surfaces dépolies* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* 9 juillet 1894, p. 154).

flint lourd (¹) ($n_D = 1,63$) d'un verre ordinaire ($n_D = 1,585$) et du même flint immergé dans l'eau (indice relatif $= 1,278$); le canevas employé correspond à une projection stéréographique sur un plan diamétral parallèle à l'onde incidente.

Ce genre de représentation n'altérant pas la forme circulaire permet de distinguer rapidement celles de ces courbes qui peuvent être assimilées à des cercles.

Si l'on fait varier l'angle d'incidence sans toucher aux autres éléments, on observe que la distance sphérique r_B du point principal au point d'incidence passe par un maximum pour l'incidence brewstérienne ($i = \text{arc tang } n$).

D'autre part, si l'on considère les deux positions de la vibration incidente, symétriques par rapport au plan d'incidence, pour lesquelles on obtient un rayon polarisé circulairement dans ce plan, on voit que la valeur absolue $|90^\circ - \mathfrak{P}|$ du complément des angles $\mathfrak{P}$ qui correspondent à ces positions atteint, au contraire, sa valeur minimum lorsque $i = \text{arc tang } n$.

$|90^\circ - \mathfrak{P}|$ représente l'inclinaison sur le plan d'incidence du plan ($\alpha = \text{const.}$), qui passe par la vibration incidente.

A mesure que le polissage augmente, le maximum de r_B croît et tend à devenir égal au double de l'angle brewstérien, en même temps que le minimum de $|90^\circ - \mathfrak{P}|$ tend vers zéro.

Les Tableaux de la page 520 donnent une idée de ces variations.

(¹) Nous devons ce flint à M. Mantois, qui a eu l'obligeance de nous donner, pour ces recherches, une série d'échantillons de verre dont les indices varient depuis 1,516 (crown extralé er) jusqu'à 1,792 (flint extradense).

Distance sphérique du point principal au point d'incidence r_{Bi}.

Plaques.	Indices *n*.	Arc tang *n*.	Angle limite de réflexion distincte.	Incidences. 30.	40.	50.	55.	57.	57°40'.	60.	70.	80.
N° 1 *bis* ..	1,585	57.45′	69.15′	105°	106° ′	106.15′	107°	**107.30′**	″	107.30′	105° ′	110°
N° 2.....	Id.	Id.	66	110	110.30	110.30	″	″	″	111.30	110	″
N° 3.....	Id.	Id.	0	″	111	111.30	113	114	**114.30**	112.30	″	112
F dans l'air	1,68	59.10	65	″	″	111.30	″	″	″	**112**	110.30	105
F dans l'eau	1,278	51.57,5″	68	″	94.30	**98**	″	″	″	95.50	88	89

Inclinaisons de la vibration incidente sur le plan d'incidence pour lesquelles la lumière, diffusée suivant la direction principale, est polarisée circulairement; $|90° - \mathfrak{P}|$.

Plaques.	Incidences. 30.	40.	50.	55.	57.	57°40'.	60.	70.	80.
N° 1 *bis*.....	17.30′	14° ′	12.30′	12° ′	**12°**	° ″	13° ′	15.30′	20°
N° 2.....	13	11	9	7.30	7	″	7.30	10	14
N° 3.....	″	21.30	15	9	5	**4**	10	20	″
F (air)..... ..	″	″	12	″	″	″	11	16	21
F (eau).....	″	17	**14**	″	″	″	15	22	23

Lorsqu'on illumine la plaque dépolie avec des sources diversement colorées, la nature de la lumière diffusée subit de légères variations dont nous allons maintenant nous occuper.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, le peu d'intensité du faisceau diffusé ne permet pas, en général, l'emploi du spectroscope, et nous avons dû nous borner à examiner ce qui se produit dans le cas du bleu et du rouge. De plus, avec un dépoli grossier, les différences dues au changement de couleur sont faibles et à peu près de même ordre de grandeur que les erreurs d'observation; il était, par suite, nécessaire d'exécuter les mesures sur des plaques dont le polissage était assez avancé.

Étant données l'importance des foyers et la précision relative avec laquelle il est possible de les déterminer, nous avons principalement recherché comment varient les courbes décrites par ces points.

Le Tableau suivant indique les résultats obtenus sous l'incidence de 40°, avec la plaque n° 3.

Courbes décrites par les foyers en lumière bleue et rouge.

Plaque n° 3 ($n_D = 1{,}585$).
(Angle limite de réflexion distincte = 0°).
Incidence 40°.

	Rouge.				
	Foyer dextrorsum.		Foyer sinistrorsum.		
Valeurs de α.	$\mathcal{F}$.	r.	$\mathcal{F}'$.	r'.	$r - r'$.
	° ′	° ′	°	° ′	° ′
— 40.....	118	107	141	111.30	— 4.30
— 30.....	108	108	132	111	— 3
— 20.....	98.30	109	120	110.50	— 1.50
— 10.....	89	109	109	110.30	— 1.30
0.....	80	**110**	99	**110**	0
10..... ..	70	110.30	89	109.10	1.20
20.....	60	110.40	80	109	1.40
30.....	49.30	111	73	108	3
40.....	41	111.30	67	107	4.30

	Bleu.				
	Foyer dextrorsum.		Foyer sinistrorsum.		
Valeurs de α.	$\mathfrak{P}$.	r.	$\mathfrak{P}'$.	r'.	$r - r'$.
	°	° ′	°	° ′	°
— 40.....	115	109	142	115	— 6
— 30.....	104	110	132	114.30	— 4.30
— 20.....	96	111.30	122	114	— 2.30
— 10.....	88	112.30	111	113.30	— 1
0.....	78	113	100	113	0
10.....	68	114	91	112.30	1.30
20.....	58	114.10	83	111.30	2.40
30.....	48	115	75	110	5
40.....	39	115	68	109	6

En examinant les nombres ci-dessus et en construisant des courbes représentatives semblables à celles de la *fig.* 17, on constate les caractères suivants :

1° En lumière rouge, la distance angulaire du point principal au pôle d'incidence est plus petite;

2° L'inclinaison $|90° - \mathfrak{P}|$ de la vibration incidente, qui donne lieu à la production d'un foyer dans le plan $\alpha = 0$, est plus élevée pour le bleu;

3° La différence d'azimut $(\alpha - \alpha')$ des plans (α), qui contiennent les foyers, est, en général, moindre dans le cas du rouge;

4° La distance angulaire $(r - r')$ entre les directions focales situées dans un même plan est légèrement plus forte avec le bleu.

Les observations faites avec la même plaque, sous les angles de 60° et 80°, conduisent aux mêmes conclusions; de plus, en déterminant les éléments des vibrations autour des foyers, on observe qu'en s'éloignant de ces points l'ellipticité décroît d'une manière d'autant plus rapide que la longueur d'onde de la lumière employée est plus grande.

Si nous faisons abstraction du premier des caractères énumérés ci-dessus, nous voyons que, lorsque l'on passe du

bleu au rouge, les phénomènes varient comme si l'on augmentait légèrement le polissage. C'est là un résultat auquel il y avait lieu de s'attendre *a priori*, car il est clair que les valeurs relatives de la longueur d'onde et de la grosseur du grain du verre doivent exercer un effet prépondérant.

Il n'est malheureusement pas possible de comparer les légères différences dont nous venons de parler aux variations correspondantes, subies par l'angle limite de réflexion distincte quand la couleur change. En effet, l'œil n'apprécie pas avec une égale précision la netteté des images diversement colorées, et l'on ne peut observer des variations de cet angle supérieures aux erreurs à craindre, que dans le cas où le dépoli est assez grossier; or, précisément dans ce cas, les observations relatives à la diffusion manquent de précision.

L'ensemble des faits observés s'explique très bien, comme nous venons de l'indiquer, par la considération des grandeurs relatives de la longueur d'onde et du grain de la plaque dépolie, mais il n'en est pas de même pour la diminution de la distance sphérique du point principal au point d'incidence qui se produit quand on passe du bleu au rouge.

Dans ce cas, l'action est plus complexe; nous avons vu, en effet, que la position du point principal paraît étroitement liée à la valeur de l'angle brewstérien ($i = \text{arc tang } n$); or, lorsque la longueur d'onde augmente, le poli relatif devient plus grand, mais i diminue, et nous devons seulement en conclure que l'influence de ce dernier élément est prépondérante.

CHAPITRE III.

Dans le Chapitre précédent, nous avons décrit les phénomènes tels qu'on les observe et d'une manière indépendante de toute considération théorique; nous allons

maintenant avoir recours au calcul pour les examiner sous un aspect un peu différent.

Lorsque l'on fait varier l'orientation du plan de polarisation de la lumière incidente de manière à faire prendre successivement à $\mathfrak{P}$ toutes les valeurs comprises entre 0° et 180°, on observe que la polarisation d'un rayon diffusé quelconque devient rectiligne pour deux valeurs convenables de $\mathfrak{P}$. Si nous supposons, par exemple, la vibration diffusée, elliptique dextrorsum quand $\mathfrak{P} = 0$; pour des valeurs croissantes de $\mathfrak{P}$, elle sera successivement rectiligne, puis sinistrorsum pour redevenir rectiligne, puis dextrorsum comme au début pour $\mathfrak{P} = 180°$.

Nous désignerons par $\mathfrak{A}_1$ et $\mathfrak{A}_2$ les orientations de ces vibrations rectilignes et par $\mathfrak{P}_1$ et $\mathfrak{P}_2$ les valeurs correspondantes de $\mathfrak{P}$. Par raison de symétrie, on a, dans le plan d'incidence ($\alpha = 0$),

$$\mathfrak{A}'_1 = \mathfrak{P}'_1 = 0,$$
$$\mathfrak{A}'_2 = \mathfrak{P}'_2 = 90°,$$

et nous conviendrons, dans le cas général, de désigner par $(\mathfrak{P}_1, \mathfrak{A}_1)$ les directions qui viennent se confondre avec $(\mathfrak{P}'_1, \mathfrak{A}'_1)$ lorsque l'azimut α décroît d'une manière continue jusqu'à zéro.

Considérons maintenant une vibration rectiligne incidente, $A \sin \omega t$, d'orientation $\mathfrak{P}$; ses deux composantes suivant les directions $\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_1$, $\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_2$ sont

$$A \frac{\sin(\mathfrak{P}_2 - \mathfrak{P})}{\sin(\mathfrak{P}_2 - \mathfrak{P}_1)} \sin \omega t \qquad (\text{suivant } \mathfrak{P}_1),$$
$$A \frac{\sin(\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_1)}{\sin(\mathfrak{P}_2 - \mathfrak{P}_1)} \sin \omega t \qquad (\text{suivant } \mathfrak{P}_2)$$

et donnent respectivement, suivant $\mathfrak{A}_1$ et $\mathfrak{A}_2$,

$$A \frac{\sin(\mathfrak{P}_2 - \mathfrak{P})}{\sin(\mathfrak{P}_2 - \mathfrak{P}_1)} h \sin(\omega t + \varphi),$$
$$A \frac{\sin(\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_1)}{\sin(\mathfrak{P}_2 - \mathfrak{P}_1)} k \sin(\omega t + \varphi - \delta);$$

h et k désignant des coefficients d'affaiblissement, φ une variation de phase commune, et δ la différence de phase, introduite par le fait de la diffusion, entre ces deux composantes.

De ces expressions on déduit par un calcul classique (¹) les deux relations

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} F(\mathfrak{P}, \mathfrak{a}) = {} & h^2 \sin^2(\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_2)\sin 2(\mathfrak{a} - \mathfrak{a}_1) \\ & + k^2 \sin^2(\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_1)\sin 2(\mathfrak{a} - \mathfrak{a}_2) \\ & + 2hk \sin(\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_1)\sin(\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_2) \\ & \times \sin(\mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}_2 - 2\mathfrak{a})\cos\delta = 0, \end{aligned}\right.$$

$$(2)\quad \sin 2I = \frac{2hk \sin(\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_1)\sin(\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_2)\sin(\mathfrak{a}_1 - \mathfrak{a}_2)\sin\delta}{\left[\begin{aligned} & h^2 \sin^2(\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_2) + k^2 \sin^2(\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_1) \\ & - 2hk \sin(\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_1)\sin(\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_2)\cos(\mathfrak{a}_1 - \mathfrak{a}_2)\cos\delta \end{aligned}\right]},$$

qui donnent les éléments $\mathfrak{a}$ (orientation des axes) et $I = \text{arc tang}\frac{B}{A}$ (ellipticité) de la vibration elliptique diffusée.

La première de ces deux équations est la plus intéressante en raison de la facilité avec laquelle l'expérience permet d'obtenir les orientations $\mathfrak{a}$ qui correspondent à des valeurs données de $\mathfrak{P}$.

On voit qu'il suffit, en principe, de déterminer six couples de valeurs correspondantes de $\mathfrak{P}$ et $\mathfrak{a}$, pour obtenir en les portant dans (1) un système d'équations dont la résolution donnerait

$$(3)\qquad \mathfrak{P}_1,\ \mathfrak{a}_1,\ \mathfrak{P}_2,\ \mathfrak{a}_2,\ \delta \quad \text{et} \quad \text{tang}\gamma = \frac{k}{h}$$

qui sont les paramètres fondamentaux du phénomène.

Lorsque l'on connaît les valeurs de ces six quantités qui correspondent à une direction déterminée, les équations (1) et (2) permettent d'en déduire, pour toutes les

(¹) MASCART, *Traité d'Optique*, t. I, p. 225.

valeurs de $\mathfrak{P}$, les éléments de la vibration diffusée suivant cette direction.

Chacun de ces dix paramètres doit dépendre, *a priori*, de la longueur d'onde de la lumière employée, de la nature de la plaque, de son degré de dépoli et de trois éléments déterminants du triangle sphérique INE ; il y a donc intérêt à examiner comment ils varient quand on donne diverses valeurs aux quantités dont ils sont fonctions.

Malheureusement, les calculs qu'entraîne l'emploi de l'équation (1) sont très laborieux, et cette manière générale d'envisager la question présente des difficultés que nous aborderons plus loin.

Nous allons d'abord nous occuper du cas beaucoup plus simple de la diffusion dans le plan d'incidence ; les seules inconnues sont alors δ et γ, et l'équation (1) se réduit à

$$(3)\quad (h^2\cos^2\mathfrak{P} - k^2\sin^2\mathfrak{P})\sin 2\mathfrak{A} - hk\sin 2\mathfrak{P}\cos 2\mathfrak{A}\cos\delta = 0,$$

Soit $\mathfrak{P}'$ l'orientation de $\mathfrak{P}$ pour laquelle on a $\mathfrak{A} = 45°$, il vient

$$(4)\qquad \operatorname{tang}\mathfrak{P}' = \pm\frac{h}{k} = \pm\cot\gamma.$$

Faisons, au contraire, $\mathfrak{P} = 45°$, la valeur $\mathfrak{A}'$ obtenue pour $\mathfrak{A}$ vérifie

$$(5)\qquad \cos\delta = \operatorname{tang} 2\mathfrak{A}'\cot 2\gamma.$$

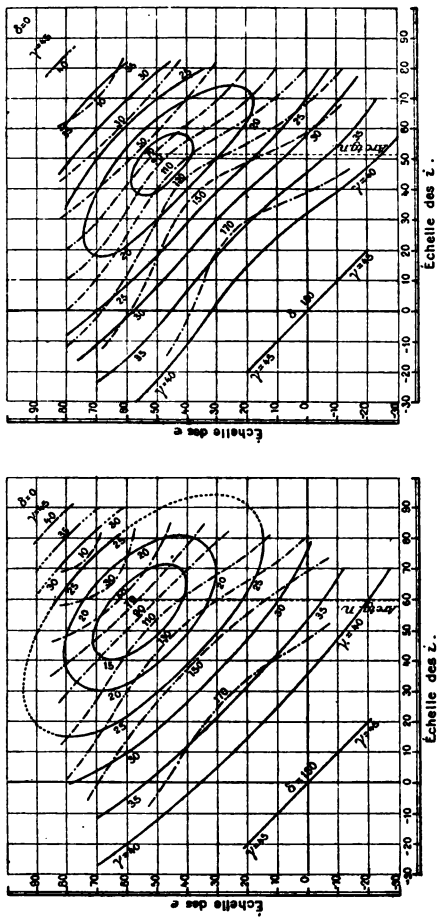
Les relations (4) et (5) servent de base à une méthode expérimentale très rapide qui donne γ et δ avec la plus grande facilité ; il suffit, en effet, pour cela, de déterminer les deux couples de valeurs

$$\mathfrak{P} = 45°, \qquad \mathfrak{P} = \mathfrak{P}',$$
$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}', \qquad \mathfrak{A} = 45°.$$

C'est par ce procédé que nous avons obtenu les résul-

tats assez nombreux qui ont servi à établir des diagrammes tels que ceux des *fig.* 18 et 19.

Ces deux diagrammes se rapportent respectivement à



Réflexion diffuse dans le plan d'incidence.
Diagrammes des valeurs de γ et δ.

Fig. 18. — Flint très dense dans l'air (indice = 1,68, angle lim. de réf. distincte = 65°).
Fig. 19. — Flint très dense immergé dans l'eau (indice relatif = 1,278, angle lim. de réf. distincte = 68°).

la même plaque de flint observée dans l'air et dans l'eau; on y a tracé les courbes $\delta = \text{const.}$ de 20° en 20° et les valeurs de γ de 5° en 5°.

Comme dans le plan d'incidence ($\alpha = 0$), les coordon-

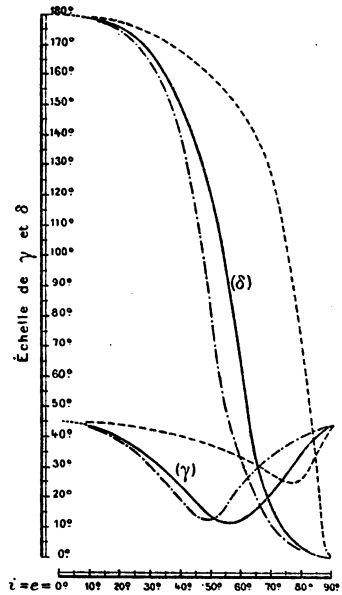
nées r et i sont liées à e par la relation simple

$$r = i + e,$$

il a paru préférable de porter sur les axes rectangulaires les valeurs respectives des angles d'incidence et d'émission.

L'examen de ces diagrammes permet de retrouver les faits déjà signalés au Chapitre II; on voit, par exemple,

Fig. 20.



Flint très dense dans l'air..... (trait plein)
Flint immergé dans l'eau..... (trait mixte —.—.—.—
Acier poli..... (trait pointillé ---------)

que la valeur $r = i + e$ qui correspond à $\delta = 90^\circ$ (distance sphérique du pôle d'incidence au point principal) est maximum lorsque l'on se place dans les conditions de la réflexion régulière $i = e$.

Si, dans ces mêmes conditions ($i = e$), on construit *fig.* 20) les courbes représentatives de γ et δ en fonction de i, et qu'on les compare à celles que l'on obtient dans le cas de la réflexion spéculaire sur un métal poli, on est frappé de leur ressemblance, et il est curieux de constater que la relation de Mac-Cullagh

$$\sin\delta \operatorname{tang} 2\gamma = \text{const.}$$

est vérifiée d'une manière assez satisfaisante par les valeurs γ et δ qui correspondent à la réflexion diffuse. Pour permettre d'en juger, nous avons dressé le Tableau ci-dessous, où sont indiqués, en plus des résultats obtenus pour la diffusion, ceux que donne la réflexion régulière sur une plaque d'acier poli. Dans chaque cas, nous avons calculé les valeurs que prend l'angle x donnée par la formule

$$\operatorname{tang} x = \sin\delta \operatorname{tang} 2\gamma.$$

Le flint dépoli, qui a donné les nombres qui figurent dans ce Tableau, est caractérisé par un indice et un angle limite de réflexion distincte qui ont respectivement pour valeur 1,68 et 65° dans l'air; 1,278 et 68° dans l'eau.

$i = e$.		20°.	30°.	40°.	50°.	60°.	70°.
Flint immergé.	δ.....	175° ′	163° ′	138°.30′	81° ′	32° ′	10° ′
	2 γ.....	78	61	40	26.30	49	68.30
	x.....	22.20	27.45	29.10	26.15	30.30	23.15
Flint dans l'air.	δ.....	176	167	149	119	60	16.40
	2γ.....	80	66.30	49	28	27	45
	x.....	21.40	27.20	30.40	25	23.45	16
Acier poli.	δ.....	177.50	174	168	159	147.10	124
	2γ.....	88.30	86	81	75	67	56
	x.....	55	56.15	52.40	53,15	52.10	50.40

Enfin, les diagrammes des *fig.* 18 et 19 étant symétriques par rapport à la bissectrice des axes des coordon-

nées, on doit en conclure que *les angles d'incidence et d'émission sont reliés par une loi de réciprocité remarquable.*

En dehors du plan d'incidence, l'emploi des relations établies au début de ce Chapitre devient beaucoup plus compliqué par suite de la nécessité où l'on est de déterminer les angles correspondants $\mathfrak{P}_1$, $\mathfrak{A}_1$, $\mathfrak{P}_2$, $\mathfrak{A}_2$.

L'expérience ne peut d'ailleurs donner ces paramètres avec précision par suite de la faiblesse de l'ellipticité en dehors du voisinage immédiat des foyers, et nous avons cherché à préciser par des considérations détournées les indications approchées fournies par l'observation directe.

L'examen général des diagrammes montre que les axes $I\mathfrak{P}_2$, $E\mathfrak{A}_2$ sont peu inclinés sur le grand cercle de réflexion fictive, tandis que les directions $I\mathfrak{P}_1$ et $E\mathfrak{A}_1$ lui sont sensiblement orthogonales; on peut donc se demander si les angles $\mathfrak{P}_1 - \mathfrak{P}_2$, $\mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2$ diffèrent réellement de 90°.

En ce qui concerne $\mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2$, la réponse n'est pas douteuse, au moins dans la région voisine du lieu des foyers.

Pour le montrer, établissons la relation qui lie les valeurs de $\mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2$ et δ correspondant à un foyer.

La vibration étant circulaire, on doit avoir $\sin 2I = \pm 1$; et, en faisant, par exemple, dans l'équation (2)

$$\sin 2I = +1,$$

il vient

$$h^2 \sin^2(\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_2) + k^2 \sin^2(\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_1) - 2hk \sin(\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_1) \sin(\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_2) \cos(\mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2 - \delta) = 0,$$

en exprimant que le rapport $\dfrac{\sin(\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_2)}{\sin(\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_1)}$ est réel, on a la relation

$$\mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2 - \delta = 0 \quad \text{ou } 180°.$$

L'hypothèse $\sin 2I = -1$ donne de même

$$\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2 + \delta = 0 \qquad \text{ou } 180°.$$

Si nous distinguons par des accents les quantités qui se rapportent respectivement aux deux foyers que l'on peut avoir dans le même plan de réflexion fictive, on aura, par exemple,

$$(10) \qquad \begin{cases} \delta' = \mathcal{A}'_2 - \mathcal{A}'_1, \\ \delta'' = 180° - (\mathcal{A}''_2 - \mathcal{A}''_1), \end{cases}$$

et l'hypothèse $\mathcal{A}'_2 - \mathcal{A}'_1 = \mathcal{A}''_2 - \mathcal{A}''_1 = 90°$ exigerait, comme conséquence, la superposition des courbes décrites par ces points.

$\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2$ *diffère donc légèrement de* 90°; en est-il de même de $\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2$? Nous allons voir que l'observation de la diffusion de la lumière naturelle conduit à un résultat analogue.

L'effet produit par un faisceau de lumière incidente naturelle peut être considéré comme résultant de la superposition d'un grand nombre de vibrations

$$\begin{array}{ll} \Sigma a \sin(\omega t + \alpha) & \text{dirigées suivant } \mathcal{P}_1, \\ \Sigma b \sin(\omega t + \beta) & \text{» » } \mathcal{P}_2, \end{array}$$

les quantités a, b, α et β vérifiant les trois relations

$$\Sigma a^2 = \Sigma b^2 = \frac{I}{2\sin^2(\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2)},$$

$$\Sigma ab\cos(\alpha - \beta) = -\frac{I\cos(\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2)}{2\sin^2(\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2)},$$

$$\Sigma ab\sin(\alpha - \beta) = 0,$$

obtenues en exprimant que la lumière considérée, analysée après son passage à travers une lame cristalline quelconque, donne la même intensité $\frac{I}{2}$ pour toutes les orientations de l'analyseur.

Chaque composante élémentaire donne

$$\begin{aligned} &ha\sin(\omega t + \alpha + \varphi) && \text{suivant } \mathcal{A}_1, \\ &kb\sin(\omega t + \beta + \varphi - \delta) && \text{suivant } \mathcal{A}_2, \end{aligned}$$

et le faisceau diffusé est caractérisé par les relations

$$\Sigma h^2 a^2 = \frac{h^2 I}{2\sin^2(\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2)},$$

$$\Sigma k^2 b^2 = \frac{k^2 I}{2\sin^2(\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2)},$$

$$\Sigma hkab\cos(\alpha - \beta + \delta) = \frac{-hkI\cos(\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2)\cos\delta}{2\sin^2(\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2)},$$

$$\Sigma hkab\sin(\alpha - \beta + \delta) = \frac{-hkI\cos(\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2)\sin\delta}{2\sin^2(\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2)}.$$

Ce faisceau est équivalent à de la lumière naturelle et à une vibration permanente elliptique en général.

Si nous désignons par $\tan g\, i$ le rapport des axes de cette vibration, il est aisé d'établir (¹) la formule

$$\sin 2i = \frac{2hk\cos(\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2)\sin(\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2)\sin\delta}{\sqrt{\left[h^2 + k^2 - 2hk\cos(\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2)\cos(\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2)\cos\delta\right]^2 - 4h^2k^2\sin^2(\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2)\sin^2(\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2)}}$$

qui nous montre que l'hypothèse $\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2 = 90^\circ$ entraînerait comme conséquence l'absence de polarisation elliptique dans le faisceau diffusé.

Or, nous avons examiné au polariscope de Bravais les différentes plaques de verre utilisées dans ces recherches, en les éclairant avec de la lumière naturelle, et nous avons observé une polarisation elliptique très faible, mais cependant sensible, autour des régions focales. Cette polarisation est, au contraire, très marquée sur les métaux dépolis et présente également un maximum d'intensité quand on se rapproche du lieu des foyers.

(¹) MASCART, *Traité d'Optique*, t. I, p. 547.

De ce qui précède on peut donc conclure que, *dans le cas général de la diffusion vitrée, les angles* $\mathfrak{P}_1 - \mathfrak{P}_2$ *et* $\mathfrak{o}_1 - \mathfrak{o}_2$ *diffèrent de* 90°, *mais que cette différence est faible.*

Pour pousser plus avant l'étude des paramètres fondamentaux (3), il faut recourir à la méthode générale indiquée au début de ce Chapitre, mais on se rend facilement compte que les calculs qu'elle comporte sont impraticables, et nous avons dû, pour l'appliquer, construire un abaque de la relation (1).

Cette équation peut se mettre sous la forme

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\sin(\mathfrak{o}_1 - \mathfrak{o}_2)}{\operatorname{tang}(2\mathfrak{o} - \mathfrak{o}_1 - \mathfrak{o}_2)} & \cos(\mathfrak{o}_1 - \mathfrak{o}_2) & 1 \\ -\dfrac{n}{m}a & \dfrac{n}{m}a & 1 \\ \dfrac{m}{n}b & \dfrac{m}{n}b & 1 \end{vmatrix} = 0,$$

en posant, dans le déterminant du premier membre,

$$\left.\begin{aligned} m &= \operatorname{tang}\frac{2\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_1 - \mathfrak{P}_2}{2} + \operatorname{tang}\frac{\mathfrak{P}_1 - \mathfrak{P}_2}{2} \\ n &= \operatorname{tang}\frac{2\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_1 - \mathfrak{P}_2}{2} - \operatorname{tang}\frac{\mathfrak{P}_1 - \mathfrak{P}_2}{2} \end{aligned}\right\} \quad \text{d'où} \quad \frac{m}{n} = \frac{\sin(\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_2)}{\sin(\mathfrak{P} - \mathfrak{P}_1)},$$

$$a = \frac{k}{h}\cos\delta, \qquad b = \frac{h}{k}\cos\delta.$$

Elle exprime que les trois points

$$\text{(X)} \quad x_1 = \frac{\sin(\mathfrak{o}_1 - \mathfrak{o}_2)}{\operatorname{tang}(2\mathfrak{o} - \mathfrak{o}_1 - \mathfrak{o}_2)}, \qquad y_1 = \cos(\mathfrak{o}_1 - \mathfrak{o}_2);$$

$$\text{(U)} \quad x_2 = -\frac{n}{m}a, \qquad y_2 = \frac{n}{m}a,$$

$$\text{(V)} \quad x_3 = \frac{m}{n}b, \qquad y_3 = \frac{m}{n}o$$

sont en ligne droite (*fig.* 21).

Les points tels que **X**, qui correspondent aux différentes

valeurs des angles $\mathcal{A} - \frac{1}{2}(\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2)$ et $\frac{\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2}{2}$ sont donnés par le réseau des droites

$$y = \cos(\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2)$$

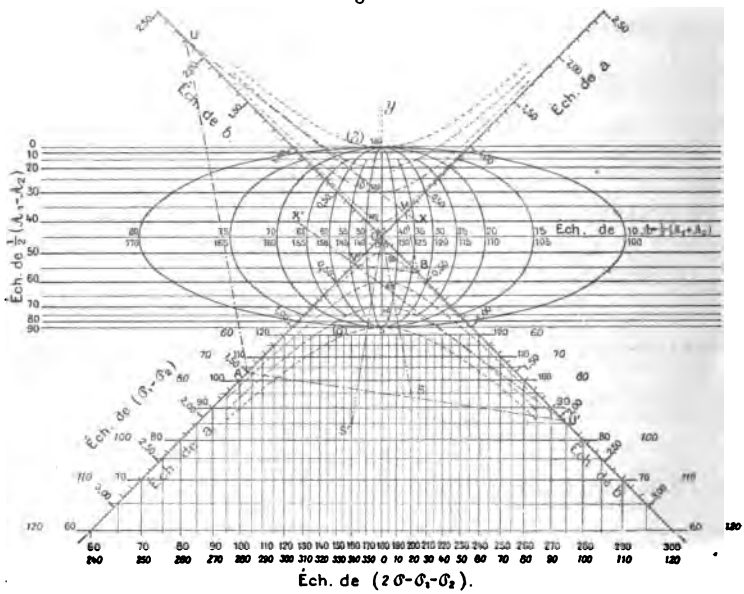
et des ellipses

$$y^2 + x^2 \operatorname{tang}^2(2\mathcal{A} - \mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2) = 1$$

tracées sur la figure.

Quant à U et V, ce sont les points d'intersection des bissectrices de (Ox, Oy) avec les droites AU et BV me-

Fig. 21.



Abaque de la formule.

$$\frac{\sin^2(\mathcal{P} - \mathcal{P}_2)\sin 2(\mathcal{A} - \mathcal{A}_1)}{a} + \frac{\sin^2(\mathcal{P} - \mathcal{P}_1)\sin 2(\mathcal{A} - \mathcal{A}_2)}{b}$$
$$= 2\sin(\mathcal{P} - \mathcal{P}_1)\sin(\mathcal{P} - \mathcal{P}_2)\sin(2\mathcal{A} - \mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2).$$

nées respectivement par les points $A(x = -a,\ y = -a)$ et $B(x = b,\ y = -b)$ parallèlement à la direction OS,

qui a pour coefficient angulaire

$$\frac{m+n}{m-n} = \frac{\operatorname{tang}\dfrac{2\mathfrak{P}-\mathfrak{P}_1-\mathfrak{P}_2}{2}}{\operatorname{tang}\dfrac{\mathfrak{P}_1-\mathfrak{P}_2}{2}}.$$

En graduant convenablement les axes OA et OB, on obtient immédiatement les points A et B quand a et b sont donnés.

Pour déterminer les points S, on a recours au réseau des droites

$$(\rho)\qquad \begin{cases} y = \mathrm{K}\cot\dfrac{\mathfrak{P}_1-\mathfrak{P}_2}{2}, \\ x = \mathrm{K}\cot\dfrac{2\mathfrak{P}-\mathfrak{P}_1-\mathfrak{P}_2}{2}. \end{cases}$$

Nous avons déjà vu que $\mathfrak{P}_1 - \mathfrak{P}_2$ est voisin de 90°; ce fait permet de limiter sans inconvénient l'étendue du réseau dans le sens de Oy, comme nous l'avons fait sur la *fig.* 21, qui donne les valeurs de $\mathfrak{P}_1 - \mathfrak{P}_2$ de 60° à 120° seulement. Il est également commode de limiter l'étendue du diagramme dans le sens de l'axe Ox; à cet effet, dans le cas où la direction OS déterminée par le réseau (ρ) tombe en dehors de l'angle AOB, on s'oriente sur une direction telle que OS′, perpendiculaire aux droites AU′, BV′ correspondantes. Les points S′ appartiennent au système

$$\begin{aligned} y &= \mathrm{K}\operatorname{tang}\frac{\mathfrak{P}_1-\mathfrak{P}_2}{2}, \\ x &= -\mathrm{K}\operatorname{tang}\frac{2\mathfrak{P}-\mathfrak{P}_1-\mathfrak{P}_2}{2} \end{aligned}$$

qui se confond avec le précédent et dont la graduation est indiquée en chiffres inclinés dans les parties où elle diffère de celle du système (ρ).

Pour éclaircir l'emploi de cet abaque, nous avons tracé

en traits pointillés les constructions donnant les valeurs de $\mathcal{A}$ qui correspondent à $\mathcal{P}$ dans les deux cas suivants :

Premier cas :

$$\begin{array}{rcr} a = 1{,}50, & & b = 0{,}40, \\ \mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2 = 95°, & & \mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2 = 80°, \\ \mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 = 140°, & \mathcal{P} = 170°, & \mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2 = 100°; \end{array}$$

l'alignement U, V, X donne approximativement

$$\mathcal{A} - \tfrac{1}{2}(\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2) = 34°;$$

d'où

$$\mathcal{A} = 84°.$$

Second cas (¹) *:*

$$\begin{array}{rcr} a = 1{,}50, & & b = 0{,}40, \\ \mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2 = 95°, & & \mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2 = 80°, \\ \mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 = 140°, & \mathcal{P} = 60°. & \mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2 = 100°; \end{array}$$

dans ce cas, on fait usage de la direction perpendiculaire OS′, et l'alignement U′, V′, X′ donne $\mathcal{A} = 117°$.

Pour éviter ces constructions qui prennent du temps et mettraient bientôt l'abaque hors de service, on peut employer une feuille transparente sur laquelle sont tracées une série de droites parallèles peu espacées et un ou plusieurs axes transverses perpendiculaires à ces dernières. On peut alors orienter ces droites, soit parallèlement aux (OS) ou perpendiculairement aux (OS′) et en suivant les lignes qui passent près de A et B, on obtient les points U et V.

Nous avons encore simplifié davantage en dessinant, sur la feuille transparente seulement, le réseau (ρ) renversé et en lui faisant subir les déplacements relatifs nécessaires pour amener la coïncidence de OS avec le prolongement de Oy. Les droites parallèles qui constituent le réseau (ρ) peuvent alors servir elles-mêmes à la détermination des points U et V.

(¹) On a, dans ce cas,

$$2\,\mathcal{P} - \mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2 = -20° = 360° - 20° = 340°.$$

Les exemples ci-dessus montrent comment on détermine les valeurs de $\mathcal{A}$ en fonction de $\mathcal{P}$ quand on connaît les paramètres fondamentaux, mais c'est surtout le problème inverse qui présente de l'intérêt; en effet, l'expérience donne, pour diverses directions du rayon diffusé, des groupes de valeurs de $\mathcal{P}$ et $\mathcal{A}$ à l'aide desquelles on peut tracer les courbes

$$F(\mathcal{P}, \mathcal{A}) = 0,$$

et c'est de chacune de ces courbes qu'il est nécessaire de déduire les paramètres correspondants.

Pour résoudre cette question, nous attribuons aux inconnues $\mathcal{P}_1$, $\mathcal{A}_1$, $\mathcal{P}_2$, $\mathcal{A}_2$, δ, γ des valeurs approchées, et nous les modifions légèrement jusqu'à ce que la courbe $F(\mathcal{P}, \mathcal{A}) = 0$ correspondante, dont l'abaque permet la construction rapide, coïncide avec la courbe qui résulte des expériences.

Cette méthode, qui serait impraticable sans l'emploi d'un abaque, n'exige pas de tâtonnements aussi nombreux qu'on serait tenté de le croire *a priori*. En effet, lorsque $\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2 = \mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2 = 90°$, il est facile de vérifier que les tangentes aux points d'inflexion des courbes $F(\mathcal{P}, \mathcal{A}) = 0$ ont respectivement pour coefficients angulaires a et b, et comme, dans le cas général, les angles ci-dessus diffèrent peu de 90°, il en résulte que l'on peut avoir très facilement des valeurs assez approchées des quantités δ, γ, $\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2$, $\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2$ dont la forme de la courbe dépend uniquement.

Enfin, en plus des lignes indiquées précédemment, on a tracé sur la *fig.* 12 quelques hyperboles qui permettent d'estimer directement la différence de phase δ quand les valeurs de a et b seront données; il n'y a, pour cela, qu'à chercher celle de ces courbes qui est tangente à la droite AB correspondante.

Grâce à la méthode dont nous venons de donner un

exposé sommaire, nous avons pu utiliser les résultats d'un assez grand nombre d'expériences pour étudier la manière dont varie δ et γ en dehors du plan d'incidence.

Nous allons donner une idée des variations observées quand on examine les différents rayons diffusés que l'on rencontre dans un même plan de réflexion fictive (α) en faisant varier l'angle r depuis zéro jusqu'à sa plus grande valeur.

Pour r très petit, on a sensiblement $\delta = 180°$, $\gamma = 45°$; puis, quand r augmente, ces quantités varient en suivant une allure absolument semblable à celle indiquée par les courbes de la *fig.* 20 dans laquelle $\frac{r}{2}$ serait représenté par les nombres inscrits sur l'échelle horizontale. Ces courbes doivent être limitées à la valeur maximum de $\frac{r}{2}$ qui correspond à l'émission rasante.

Lorsque r peut atteindre une valeur convenable R_α comprise entre les arcs r' et r'' qui correspondent aux directions focales, δ prend la valeur 90°, en même temps que γ passe par un minimum; les phénomènes ont donc une marche identique à celle que nous avons déjà observée dans le plan d'incidence. Dans ce dernier plan, nous avons vu que le point principal correspondait précisément à $\delta = 90°$ et $\frac{d\gamma}{dr} = 0$; il est donc naturel, dans le cas général, de donner à R_α le nom de *distance principale dans l'azimut* α. En comparant les résultats obtenus dans différents plans de réflexion fictive, on trouve pour R_α des valeurs d'autant plus faibles que α est plus élevé; ce fait joint à l'ensemble des autres caractères observés conduit à formuler la règle suivante :

Quand l'azimut α *augmente les courbes* (δ) *et* (γ) *se déforment dans le même sens que si, l'azimut restant constant, le dépoli devenait plus grossier.*

En joignant les points principaux situés dans les différents azimuts, on obtient la *courbe principale* qui est comprise entre les lieux décrits par les foyers. Ces trois lignes seraient confondues si les angles $\mathcal{A}_2 - \mathcal{A}_1$ étaient égaux à 90°; nous avons, en effet, montré plus haut que les valeurs δ' et δ'' de δ qui correspondent aux foyers sont données par les formules

$$(10) \qquad \begin{cases} \delta' = \mathcal{A}'_2 - \mathcal{A}'_1, \\ \delta'' = 180^\circ - (\mathcal{A}''_2 - \mathcal{A}''_1), \end{cases}$$

et, en supposant $\mathcal{A}'_2 - \mathcal{A}'_1 = \mathcal{A}''_2 - \mathcal{A}''_1 = 90^\circ$, il vient bien $\delta' = \delta'' = 90^\circ$.

Des courbes (δ) il est facile de déduire la valeur approchée des angles $\mathcal{A}_2 - \mathcal{A}_1$ qui correspondent aux foyers; il suffit, pour cela, d'évaluer l'inclinaison de la tangente au point d'inflexion ($\delta = 90^\circ$, $r = R_\alpha$) et d'utiliser la relation approchée

$$\frac{d\delta}{dr} = \frac{\delta' - 90^\circ}{r' - R_\alpha} = \frac{\mathcal{A}'_2 - \mathcal{A}'_1 - 90^\circ}{r' - R_\alpha};$$

d'où

$$\mathcal{A}'_2 - \mathcal{A}'_1 = 90^\circ + (r' - R_\alpha)\frac{d\delta}{dr}$$

et, par un calcul semblable,

$$\mathcal{A}''_2 - \mathcal{A}''_1 = 90^\circ + (R_\alpha - r'')\frac{d\delta}{dr}.$$

En général, les valeurs de $r' - R_\alpha$ et $R_\alpha - r''$ sont sensiblement égales, et l'on trouve des nombres tels que ceux indiqués à titre d'exemple dans le Tableau suivant :

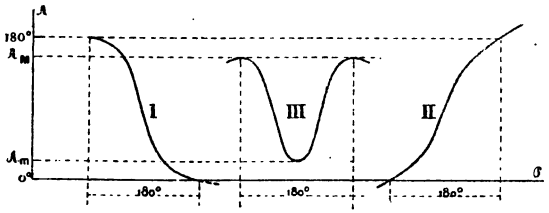
Plaque 2. *Incidence :* 60°. *Angle lim. de réf. distincte :* 66°.

	Azimuts α.			
	0°.	20°.	40°.	60°.
$-\frac{d\delta}{dr}$	6,0	5,7	4,9	4,5
$R_\alpha - r'$ et $r'' - R_\alpha$.	0°	0°15′	0°30′	1°15′
$90^\circ - (\mathcal{A}_2 - \mathcal{A}_1)$..	0°	1°25′	2°27′	5°37′

Dans tous les cas, *l'angle* $\mathcal{A}_2 - \mathcal{A}_1$ *diffère d'autant plus de* 90° *que l'azimut* α *est plus élevé.*

Il est intéressant d'examiner (*fig.* 22) la forme des

Fig. 22.



courbes $F(\mathcal{P}, \mathcal{A}) = 0$ dans la région comprise entre les foyers; tandis que l'on a des lignes telles que I et II lorsque r est inférieur à r' ou supérieur à r'', l'aspect III correspond à la région intermédiaire et montre que dans ce cas, quel que soit $\mathcal{P}$, l'angle $\mathcal{A}$ reste compris entre deux valeurs limites $\mathcal{A}_M$ et $\mathcal{A}_m$. L'existence de cette particularité peut se prévoir, soit par l'examen de l'abaque, soit par l'étude de la relation $F(\mathcal{P}, \mathcal{A}) = 0$; si l'on met, en effet, cette dernière sous la forme

$$A \tan g^2 \mathcal{P} - B \tan g \mathcal{P} + C = 0,$$

l'expression

$$B^2 - 4AC = 4h^2k^2 \sin^2(\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2)\,[\sin^2(\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2) - \sin^2\delta \sin^2(\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2 - 2\mathcal{A})]$$

montre que, dans l'hypothèse $\sin^2\delta > \sin^2(\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2)$ qui correspond à la région considérée, $\mathcal{A}$ ne saurait dépasser les valeurs

$$\mathcal{A} = \frac{1}{2}(\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2) \pm \frac{1}{2} \arcsin\left[\frac{\sin(\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2)}{\sin\delta}\right].$$

Pour terminer il nous reste à parler des variations des angles $\mathcal{P}_1$, $\mathcal{P}_2$, $\mathcal{A}_1$, $\mathcal{A}_2$.

Nous avons déjà insisté sur le fait que ces directions

sont sensiblement orthogonales ou parallèles aux plans de réflexion fictive correspondants; les faibles écarts constatés se produisent, suivant les cas, dans un sens ou dans l'autre, et il est bien difficile d'énoncer la loi complexe qui les régit; nous pouvons cependant signaler les caractères suivants.

Lorsque les angles d'incidence et d'émission ont tous les deux des valeurs assez grandes (supérieures à 50°, par exemple), l'angle $\mathcal{A}_2 - \mathcal{A}_1$ est en général un peu inférieur à 90° tandis que $\mathcal{P}_2 - \mathcal{P}_1$ est légèrement obtus; le contraire a lieu vraisemblablement quand i et e sont simultanément petits, mais dans ce cas $\mathcal{A}_2 - \mathcal{A}_1$, $\mathcal{P}_2 - \mathcal{P}_1$ sont si voisins de 90° que le contrôle expérimental manque de précision.

Enfin $\mathcal{A}_2 - \mathcal{A}_1$ et $\mathcal{P}_2 - \mathcal{P}_1$ diffèrent d'autant moins de 90° que l'angle limite de réflexion distincte est plus élevé.

On peut concevoir *a priori* la possibilité d'expliquer les phénomènes décrits au cours de ce Travail en considérant la diffusion comme due à des réflexions partielles sur un grand nombre de petites facettes irrégulièrement distribuées à la surface du corps dépoli; mais, étant donnée l'impuissance où l'on est d'imaginer une distribution des aspérités superficielles conforme à la réalité, une semblable théorie comporterait un grand degré d'arbitraire et présenterait par suite peu d'intérêt. Au contraire, une étude expérimentale comparative de la variation des paramètres fondamentaux pour un ensemble de substances différentes serait très utile.

Il est très probable, en particulier, que l'examen de la diffusion sur les métaux permettra de compléter en les précisant davantage les résultats que nous venons d'exposer.

Il ne nous a malheureusement pas été possible de réunir

les matériaux nécessaires pour entreprendre l'étude détaillée de la diffusion métallique, et nous en sommes réduit à terminer ici ce Mémoire qui, nous l'espérons, pourra, malgré son état d'imperfection relatif, contribuer à accroître l'ensemble des connaissances actuelles sur la diffusion vitrée.

MÉMOIRE SUR LES TUYAUX SONORES IRRÉGULIERS ET CONIQUES;

PAR M. NEYRENEUF.

Bernoulli a depuis longtemps étudié les tuyaux sonores coniques et établi les lois les plus essentielles de leur fonctionnement, à savoir : que les longueurs de résonance pour les tuyaux ouverts sont les mêmes que pour les tuyaux cylindriques; que les ventres sont équidistants, mais non les nœuds (1).

Duhamel (2) a étudié la question d'une manière plus complète et donné pour les tuyaux coniques fermés des résultats qu'a cherché à vérifier M. Boutet dans une Thèse soutenue en 1871.

Nous envisagerons ici à un point de vue moins théorique les modifications qu'apportent les variations des masses gazeuses vibrantes et nous chercherons expérimentalement l'action sur la résonance d'irrégularités croissantes et décroissantes.

I. La longueur de résonance d'un tuyau fermé cylindrique augmente quand on dispose au fond une couche de

(1) *Histoire de l'Académie*, 1762.
(2) DUHAMEL, *Journal de Liouville*, t. XIV, 1849.

grains de plomb. Si l'épaisseur de la couche croît, la longueur de résonance augmente d'abord, passe par un maximum, revient à la valeur normale puis décroît ensuite jusqu'à une certaine limite. L'effet est facile à constater au moyen d'une éprouvette en verre, munie à sa partie inférieure d'une tubulure latérale qui permet de faire varier à volonté le niveau de l'eau formant le fond du tuyau. Deux causes doivent être invoquées pour l'explication à donner; nous avons étudié l'une en déterminant, au moyen du tuyau à anche à tirage (1), les intervalles nodaux dans différents milieux complexes ; nous allons examiner la seconde, relative à l'accroissement préalable de la longueur d'onde en nous servant de tuyaux cylindro-coniques permettant d'opérer avec des masses régulièrement croissantes ou décroissantes.

Soit un tuyau en forme d'entonnoir, recevant par son extrémité cylindrique les vibrations d'un diapason; en l'enfonçant plus ou moins dans l'eau, nous obtiendrons facilement la longueur de résonance, toujours, dans ces conditions, très bien définie. Cette longueur est plus petite ou plus grande que celle relative à un tuyau cylindrique suivant que les masses successives vont en croissant ou en décroissant.

Deux tuyaux A et B, dont la partie cylindrique avait comme dimensions

$$h' = 5^{cm}$$

et

$$d' = 2^{cm},$$

et la partie conique

Pour A	$h = 10^{cm}$	$d = 10^{cm}$	$d' = 2^{cm}$
Pour B	$h = 5^{cm}$	$d = 10^{cm}$	$d' = 2^{cm}$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 1895.

ont donné :

Sons renforcés.	$h+h'$ pour A.	$h+h'$ pour B.
	cm	cm
mi_3	9,8	7,6
sol_3	9	7
ut_4	6,9	6,7
ut_3	10,7	8,5

On voit d'une manière générale que l'effet du plus large cône est le plus intense et que les différences sont d'autant plus marquées que le son est plus grave, c'est-à-dire met en jeu une portion plus grande de la partie conique.

On observe, au contraire, une augmentation de longueur avec des tuyaux cylindriques inverses. Une conséquence de la loi de Bernoulli relative à la distribution des nœuds peut se vérifier d'une manière satisfaisante : deux tuyaux de même longueur, l'un cylindrique ouvert, l'autre conique fermé, ayant à cette extrémité le sommet même du cône, doivent renforcer le même son.

Son renforcé ut_4.

	Hauteur.	Diamètre.
Tube cylindrique ouvert.	31	2 et 2
Tube conique fermé....	30,5	0 et 2
»	30,5	0 et 3,5
»	30,5	0 et 4

Les irrégularités du sommet suffisent bien à expliquer la légère différence des résultats précédents.

La forme régulière conique n'est pas nécessaire pour la production des effets que nous venons de constater : une dilatation quelconque amène une diminution, et un rétrécissement produit une augmentation de la longueur de résonance. Avec un tube de caoutchouc ou de plomb, que l'on aplatit vers le fond ou vers l'ouverture, le son renforcé hausse ou baisse. Des compressions croissantes permettent de faire entendre tous les sons compris dans une quinte en agissant sur un petit tube en caoutchouc fermé

par une extrémité et adapté par l'autre à un sifflet. Les grains de plomb, que l'on tasse au fond d'un tuyau, produisent l'effet général d'un aplatissement vers la région nodale.

II. Avec les tuyaux ouverts, les phénomènes sont inverses.

Un tuyau cylindrique de longueur l, renforçant un son de hauteur déterminée, devra être allongé si l'on modifie une de ses extrémités en forme de pavillon.

Son renforcé $la_3\sharp$.

Tuyau cylindrique.....	$l = 36^c$
Tuyau cylindro-conique.....	$l = 38$
Tuyau cylindrique avec pavillon..	$l = 42$
Tuyau cylindro-conique inverse..	$l = 26$

Avec le tuyau à pavillon j'ai déterminé la longueur pour une série de sons :

mi_3	cylindre régulier.	$l = 49^{cm}$	Avec pavillon.....		56^{cm}
sol_3	»	$l = 41$	»	.....	49
la_3	»	$l = 37$	»	.....	44,5
si_3	»	$l = 33$	»	.....	40,5

l'effet pour chacun est très net.

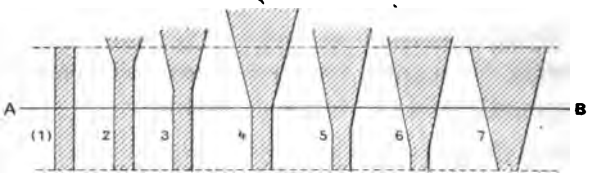
Les résultats précédents pour les tuyaux ouverts s'appliquent à toute propagation régulière des vibrations sonores, suivie d'une transmission irrégulière mettant en jeu des masses croissantes ou décroissantes. L'effet augmente avec la longueur relative de ces dernières ; mais une réserve importante est à signaler, se rattachant à une loi de Bernoulli. Quand la modification dépasse la région nodale normale, les deux portions de masses coniques situées de part et d'autre de cette région produisent des actions inverses.

Les *fig.* 1 et 2 permettent de suivre les modifications successives dont la vérification expérimentale ne présente aucune difficulté. On y constate l'existence d'un maximum

ou d'un minimum et, dans les deux cas, le retour à la longueur première.

Fig. 1. — 1, tuyau cylindrique régulier dont le nœud est au niveau AB; 2, 3, 4, allongements successifs de la

Fig. 1.



longueur de résonance, la région nodale étant toujours en AB.

5, 6, 7, décroissements successifs et retour à la longueur primitive.

Fig. 2. — 1, 2, 3, tuyau cylindrique et raccourcissement jusqu'au minimum.

4, 5, retour à la longueur primitive.

Fig. 2.

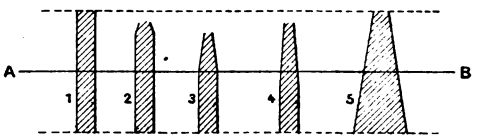
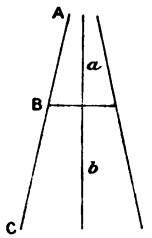


Fig. 1 et 2, à partir de 4, les nœuds ne se tiennent plus au niveau AB. Nous déterminerons plus loin leurs positions.

III. Considérons deux tuyaux fermés AB et BC aptes à la résonance d'un même son, appartenant au même cône (*fig.* 3). On aura, d'après ce que nous avons établi § I, $a < b$. On peut admettre que la région nodale soit maintenue par l'emploi aux ouvertures A et C de deux diapasons donnant le même son avec une différence de phase convenable. On aura alors la réalisation d'un tuyau ouvert aux deux extrémités où se trouvent les ventres, le

nœud étant plus rapproché de A où l'ouverture est plus petite. Un seul diapason, vibrant soit en A, soit en C, sera suffisant pour provoquer à l'autre extrémité le mouvement nécessaire et la résonance devra pouvoir se produire.

Fig. 3.



On a $a < \frac{\lambda}{2}$; mais $b > \frac{\lambda}{2}$; il y a compensation, et $a + b = \lambda$ comme pour un tuyau cylindrique.

Voici quelques vérifications avec un diapason ut_4 et des tuyaux en laiton à parois épaisses :

Diamètre A.	Diamètre C.	Hauteur.
3	3	31
3	1	30,5
3	4	31
3	5	30,8
3	6	30,7

Il est indispensable de placer les ouvertures à plus grand diamètre loin de tout obstacle latéral. Le dernier tube conique ne donne plus que si_3 lorsqu'il repose sur une table. Il faut aussi prendre des tuyaux à parois résistantes pour que celles-ci n'interviennent pas dans la résonance. Un cône en carton épais dont les diamètres sont 3 et 5 et la hauteur 31^{cm}, ne donne que si_3 et l'on sent à la main les vibrations animer l'enveloppe.

La détermination des nœuds dans les tuyaux précédents se fait facilement par immersion successive de l'une et

l'autre extrémité. Avec ut_4 on a

	En immergeant.		
	A.	C.	Total.
Diamètres 3 et 3...	15,5	15,5	31
» 3 et 1...	12	19	31
» 3 et 4...	15	16	31
» 3 et 5...	14	17	31
» 3 et 6...	14	17	31

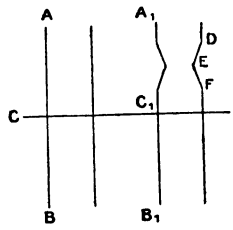
On voit que le nœud est d'autant plus rapproché de la petite ouverture que la différence des diamètres est plus grande. Il y aurait lieu de tenir compte des perturbations de communication des vibrations suivant que le diapason agit en A ou en C, mais nous nous contenterons de cette vérification approchée.

En se reportant à la *fig.* 1, on voit que le nœud fixe pour 1, 2, 3, 4 se transporte pour 5, 6 et 7 au-dessous de AB. Un transport inverse a lieu, pour le cas de la *fig.* 2, pour 4 et 5.

IV. L'étude de modification du tuyau cylindrique autres que celles que nous avons examinées demande à être faite en tenant compte des complications qui peuvent se produire suivant la position des régions normales que l'on suppose altérées.

Soit AB le tuyau normal (*fig.* 4); modifions-le comme le

Fig. 4.

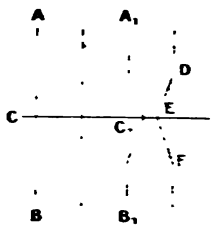


représente $A_1 C_1$ assez loin du nœud C. La partie DE équivaut à une diminution de longueur que compense l'aug-

mentation due à EF, si les modifications coniques inverses sont égales, et les résonances de AB et de A_1B_1 devront être les mêmes. Le cas d'inégalité se traiterait facilement; il y aurait déplacement du nœud et variation de la résonance. On peut vérifier le premier cas pour les tuyaux ouverts ou fermés au moyen d'un tube de verre étiré à la lampe dans le voisinage d'une extrémité.

Les résultats seront bien différents si la modification conique est symétrique de part et d'autre du nœud (*fig.* 5). Alors la hauteur du son renforcé augmente d'une quantité

Fig. 5.



notable, car les régions coniques ont des actions qui s'ajoutent.

Citons comme vérification le renforcement du son d'un diapason *si*$_3$ dont $\lambda = 33$, par trois tubes :

	Longueur.
Le premier cylindrique	33
Le second avant la modification (*fig.* 4)	33
Le troisième » (*fig.* 5)	38

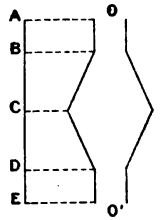
Au lieu d'un étranglement du tuyau cylindrique normal, considérons l'effet d'une dilatation. On peut prévoir des résultats analogues aux précédents, mais avec des réserves relatives à l'action des variations brusques qui peuvent se produire. J'ai commencé à ce sujet des recherches assez complexes, si l'on veut tenir compte des dimensions et de la forme de la partie dilatée, eu égard à l'intervention de la longueur d'onde du son renforcé. Citons comme exemple les déterminations suivantes :

Un double cône (*fig.* 6), dont les dimensions sont

AB = DE ..... $2^{cm},5$
BC = CD ..... 5^{cm}

et les diamètres en O et O′ valent 2^{cm} et en C 5^{cm}, peut recevoir aux extrémités des portions cylindriques aptes à faire varier la longueur totale et la position relative de la dilatation.

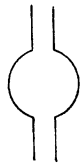
Fig. 6.



Pour le son $la_3\sharp$ il y a raccourcissement de 5^{cm} en tuyau ouvert ou fermé. Il n'est plus que de quelques millimètres pour $sol_3\sharp$ et toute différence avec le tube cylindrique régulier disparaît pour sol_3 et les sons plus graves.

Avec un tube de verre de 2^{cm} de diamètre, muni (*fig.* 7) d'une boule sphérique de 9^{cm} de diamètre, le même effet de diminution se fait sentir jusqu'à $ré_3\sharp$.

Fig. 7.

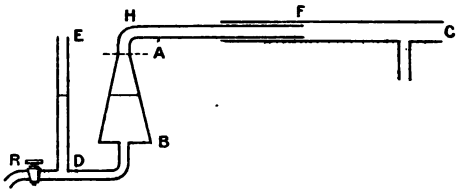


Les harmoniques de pareils tuyaux échappent complètement aux règles des tuyaux sonores ordinaires et l'on conçoit que l'on puisse obtenir par leur emploi la production de timbres particuliers.

V. Il était intéressant de déterminer, dans un tuyau conique régulier, l'action des masses successives agissantes quand on fait varier la longueur du tuyau.

Un cône de laiton AB (*fig.* 8) est relié au voisinage de son sommet à un tuyau à anche à tirage AC et par sa base à un tube de verre ED permettant la détermination du niveau de l'eau placée dans le cône et formant le fond du tuyau que l'on peut faire varier en agissant sur le robinet R. Une correction constante est à faire aux lectures sur ED à cause de l'excès de pression dans le tuyau à anche.

Fig. 8.



Soit en A, à l'origine, le niveau du liquide : disposons le tuyau mobile en F de manière à amener le silence de l'anche C; un abaissement du niveau de l'eau amènera le retour du son que l'on éteindra à nouveau par un déplacement vers H de FC. On aura ainsi en longueurs cylindriques l'équivalence des fractions successives du tronc de cône.

Longueur d'onde de l'anche en C... $\lambda = 23,5$

	cm
Hauteur AB	15
Diamètre en A	2,5
Diamètre en B	10

Distances du niveau au-dessous de A.	Longueurs cylindriques correspondantes en H. F.	Total.
mm	mm	mm
0	419	419
15	375	390
40	342	382
67	300	367
95	286	381
120	277	397
132	280	412

La longueur totale diminue d'abord, puis, graduellement, revient à sa valeur première, ce qui démontre que l'action d'une dilatation conique dépend de sa longueur, les éléments successifs n'agissant pas toujours dans le même sens.

J'ai pu poursuivre plus loin mes recherches en adaptant le tuyau AHFC au sommet d'un grand cône en zinc dont les parois avaient été alourdies par une couverture de mastic.

Diamètre inférieur..... 52^{cm}
Hauteur..... 90^{cm}

Distances du niveau.	Longueurs correspondantes.	Total.
mm	mm	mm
23	530	553
37	524	561
53	516	569
72	510	582
95	508	603
105	500	605
148	487	635
180	470	650
200	425	625
210	384	594
225	341	566
240	310	550
250	301	551
260	291	551
270	286	556
280	283	563
300	275	575
322	269	591
340	264	604
350	260	610
370	255	625
380	255	630
395	243	638
443	198	641

On voit ici se produire des séries de longueurs crois-

santes, puis décroissantes, puis croissantes à nouveau, dont l'explication ressort de la distribution des nœuds et des ventres d'après Bernoulli. Si nous nous reportons à la *fig.* 3 on voit que l'on a : $a < \frac{\lambda}{2}$ et $b > \frac{\lambda}{2}$. Les variations relatives à la région a seront plus petites que celles du tuyau cylindrique ; elles seront plus grandes, au contraire, pour la région b.

Deux minima et deux maxima apparaissent très nettement dans la série des longueurs totales. On peut remarquer que les variations du niveau comprennent une plus grande étendue pour passer du minimum au maximum que pour la variation inverse.

Les résultats précédents ne permettent pas la détermination précise des nœuds et des ventres à cause de l'existence même de ces minima et maxima qui les caractérisent.

On peut facilement vérifier l'équidistance des ventres en supprimant AHFC (*fig.* 8) et insérant directement, au-dessus du grand cône de zinc, l'anche sur laquelle agit le courant d'air produit par l'arrivée de l'eau dans la région inférieure. Les ventres seront ici caractérisés par le silence.

Pour une anche dont le λ était $25^{cm},5$ j'ai trouvé :

	25,5	25	33		
et					
	13,25	13,25	13	13,5	14,5

pour une autre dont le λ était $13^{cm},6$.

La grandeur de la dernière détermination s'explique dans les deux cas par l'intervention de l'extrémité cylindrique du cône. On n'a pour s'en convaincre qu'à se reporter à la *fig.* 1.

Les distances internodales ont une importance moindre à cause de l'influence qu'a sur elles la valeur de l'angle définissant le cône. Il était néanmoins intéressant de vérifier directement les irrégularités que prévoit la théorie.

Deux cônes très allongés m'ont permis d'obtenir deux régions de résonance, représentant en tuyaux fermés l'intervalle des deux premiers nœuds :

Cône A, partie cylindrique...	$h = 5^{cm}$	$d = 1{,}5^{cm}$
» partie conique.....	$H = 65$	$d = 12$
Cône B, partie cylindrique...	$h = 4$	$d = 2$
» partie conique.....	$H = 44$	$d = 12$

Le cône A avec ut_4 dont $\lambda = 32^{cm}$ donne pour la première distance nodale 11^{cm} et 48^{cm} pour la seconde; l'intervalle des deux nœuds est donc 37^{cm}, bien supérieur à la longueur d'onde.

Le cône B avec ut_4 donne :

Distance du premier nœud.....	11,5
Distance du deuxième nœud.....	49,3
Différence.....	37,8

J'ai obtenu avec B, les intervalles suivants :

Notes.	Intervalle des deux premiers nœuds.		
si_3.....	390	au lieu de	340
la_3.....	440	au lieu de	380

Le cône B est plus irrégulier que A parce que l'angle qui le définit est plus grand.

Caen, le 12 février 1899.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XVI (7e SÉRIE).

Pages.

Actions chimiques exercées par l'effluve électrique sur les composés renfermant du carbone (premier Mémoire); par M. BERTHELOT .....

Actions chimiques de l'effluve électrique. — Oxydes de carbone et azote. — Systèmes gazeux (deuxième Mémoire); par M. BERTHELOT 21

Actions chimiques exercées par l'effluve électrique sur les composés organiques. — Système gazeux. — Carbures d'hydrogène et azote (troisième Mémoire); par M. BERTHELOT 31

Actions chimiques de l'effluve électrique. — Alcools et dérivés éthérés, en présence de l'azote (quatrième Mémoire); par M. BERTHELOT 41

Actions chimiques exercées par l'effluve électrique. — Les aldéhydes et l'azote (cinquième Mémoire): par M. BERTHELOT 55

Actions chimiques de l'effluve. — Acides organiques et azote (sixième Mémoire); par M. BERTHELOT 67

Actions chimiques de l'effluve électrique. — Composés azotés en présence de l'azote libre (septième Mémoire); par M. BERTHELOT 81

Amines et amides dérivés des aldéhydes (*suite*); par M. M. DELÉPINE 103

Théorie et applications d'une nouvelle méthode de spectroscopie interférentielle; par M. CH. FABRY et A. PEROT. 115

Sur les conditions de formation des carbures alcalins, des carbures alcalino-terreux et du carbure de magnésium; par M. HENRI MOISSAN 145

Sur les propriétés de l'aluminium; par M. ALFRED DITTE.. 152

Pages.

Cryoscopie de précision; application à quelques dissolutions aqueuses; par M. F.-M. RAOULT 162

Amines et amides dérivés des aldéhydes (*suite et fin*); par M. M. DELÉPINE 221

Sur la congélation des mélanges d'acide acétique et d'eau et sur la solubilité réciproque de ces deux corps; par M. L.-C. DE COPPET 275

Méthodes interférentielles pour la mesure des grandes épaisseurs et la comparaison des longueurs d'onde; par MM. A. PEROT et CH. FABRY 289

Recherches sur la polymérisation de quelques composés cyaniques; par M. P. LEMOULT 338

Théorie moléculaire du frottement des solides polis; par M. MARCEL BRILLOUIN 433

Recherches sur le glucinium et ses composés; par M. P. LEBEAU 457

Sur la polarisation de la lumière diffusée par le verre dépoli; par M. A. LAFAY 503

Mémoire sur les tuyaux sonores irréguliers et coniques; par M. NEYRENEUF 562

Table des matières du tome XVI de la 7e série 575

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME SEIZIÈME DE LA 7e SÉRIE.

26496 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55.

7me SÉRIE. AVRIL 1899.

ANNALES

APR 19 18

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, FRIEDEL,
MASCART, MOISSAN.

SEPTIÈME SÉRIE.

AVRIL 1899. — T. XVI.

PARIS,
MASSON ET Cie, ÉDITEURS,
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
Boulevard Saint-Germain, 120.

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
Quai des Grands-Augustins, 55.

1899

Ce Recueil paraît chaque mois.

Les **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** formeront désormais des Séries décennales.

Il sera fait, pour chaque Série, une *Table analytique* spéciale.

La *septième Série* a commencé avec l'année 1894.

Rien n'est d'ailleurs modifié aux conditions de la publication.

CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent *le premier* de chaque mois avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris	30 fr.
France et Algérie	34
Union postale	36
Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale, selon les tarifs.	

PRIX DES COLLECTIONS.

1re Série (1789-1815), 2e Série (1816-1840) (*rares*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

3e Série (1841-1863) *avec les Tables*	400 fr.
4e Série (1864-1873) *avec la Table*	308
5e Série (1874-1883) *avec la Table*	310
6e Série (1884-1893) *avec la Table*	310

AVIS IMPORTANT.

Par suite d'un accord intervenu entre la **Commission des Annales de Chimie** et ses Éditeurs, MM. Masson et Cie mettent à la disposition des Savants, des Bibliothèques et autres Établissements publics, quelques exemplaires de la QUATRIÈME et de la CINQUIÈME SÉRIE prises ensemble au prix de **quatre cents francs**, Tables comprises (au lieu de 618, achetées séparément).

« IL N'EST VENDU SÉPARÉMENT AUCUN VOLUME OU ANNÉE DES SÉRIES ANTÉRIEURES A LA SIXIÈME. » La sixième série continue à être vendue par années séparées, au prix de 30 francs par année.

Prix des Tables vendues séparément :

3e Série, 2 volumes	
4e Série, 1 volume	
5e Série, 1 volume	
6e Série, 1 volume	

MASSON ET Cie ÉDITEURS,
120, boul. Saint-Germain, Paris.

GAUTHIER-VILLARS,
55, quai des Augustins, Paris.

Vient de paraître

CHALEUR ANIMALE:

Principes chimiques de la Production de la Chaleur chez les êtres vivants

Par M. BERTHELOT,

SECRÉTAIRE PERPÉTUEL DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

2 volumes petit in-8 de l'*Encyclopédie des Aide-Mémoire.*

BROCHÉS..... 5 fr. | CARTONNÉS TOILE. 6 fr.

L'étude de la chaleur animale et, plus généralement de la chaleur développée par les êtres vivants, constitue l'une des parties les plus importantes de la Physiologie et de la Pathologie. Cette étude repose sur des principes thermochimiques, la chaleur animale étant produite par les réactions accomplies au sein de l'organisme, telles que les combustions lentes, dues à la combinaison de l'oxygène de l'air, introduit par la respiration, avec les matériaux du sang et des tissus, que les aliments renouvellent incessamment. Les phénomènes d'hydratation et de dédoublement y jouent également un rôle essentiel.

Les règles précises qui président au calcul de la chaleur dégagée dans les transformations chimiques, accomplies au sein des êtres vivants, sont formulées dans le présent Ouvrage.

Il comprend deux Parties : la première contient les notions générales, telles que les théorèmes généraux relatifs à la production de la chaleur dans les êtres vivants par réactions chimiques; état d'entretien; travaux extérieurs; évolution progressive ou régressive; oxydations directes ou indirectes, totales ou incomplètes; hydratations ou déshydratations, combinaisons et dédoublements. On en expose l'application aux phénomènes physiologiques, dans les végétaux et dans les animaux. On y présente la mesure de la chaleur dégagée par l'action de l'oxygène libre sur le sang, la chaleur de formation de l'urée, l'étude de la glucogénèse et de la thermogénèse, etc.

La seconde Partie est consacrée aux données numériques, concernant la chaleur dégagée par la formation et la combustion des principaux corps simples et composés qui interviennent dans le développement de la chaleur animale : chaleur
ustion du carbone, de l'hydrogène, etc.; chaleurs de formation et de
tion des carbures, alcools, aldéhydes, acides, hydrates de carbone,
as, principes azotés à formule définie susceptibles d'exister dans l'éco-
que amines, amides, dérivés uréiques, etc.; enfin, chaleur de for-
combustion des principes albuminoïdes.

de ces données, dues en grande partie aux études personnelles de
présent Ouvrage, fournira aux physiologistes et aux hygiénistes
pour leurs propres recherches.

TABLE DES MATIÈRES.

AVRIL 1899.

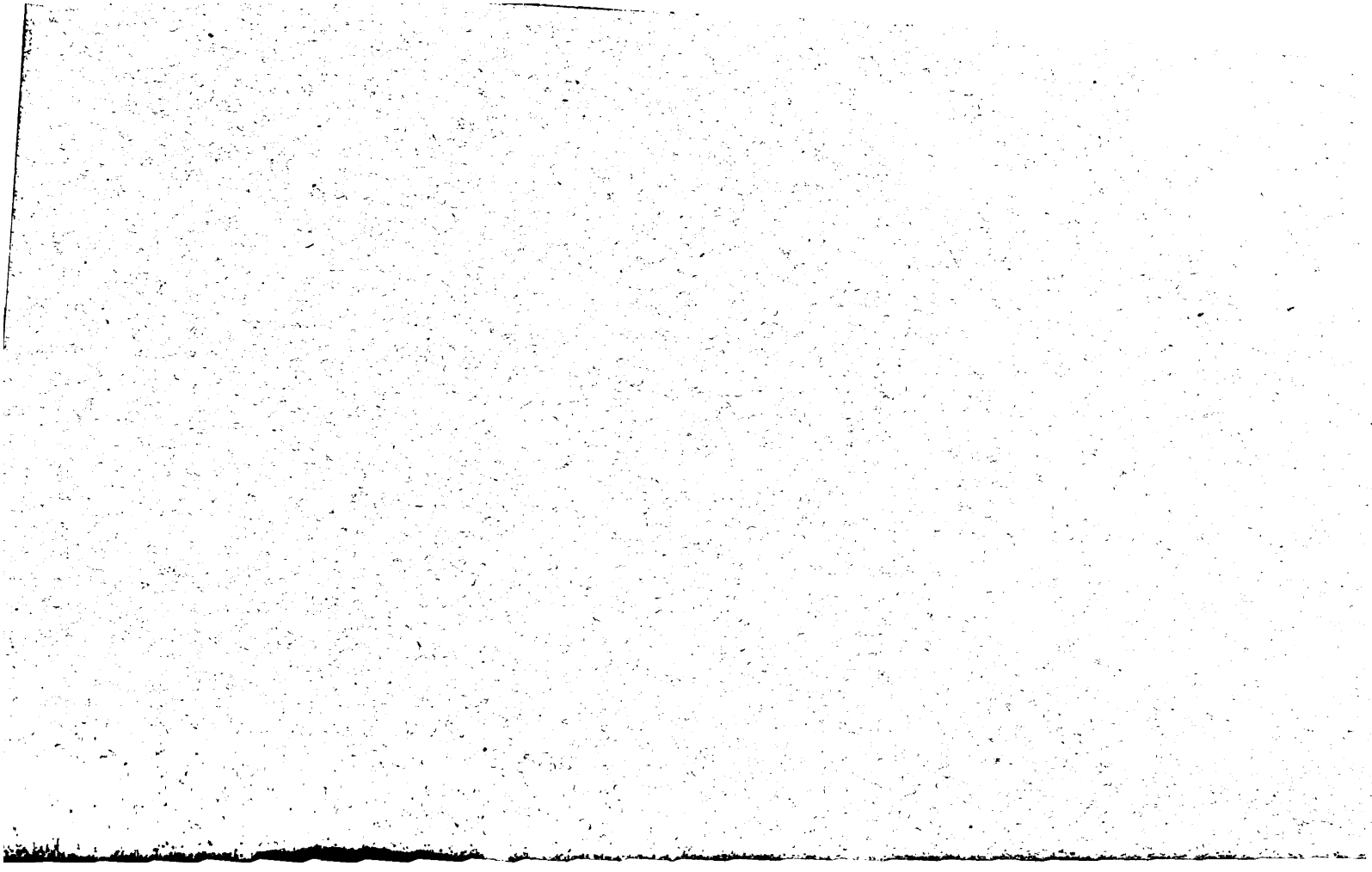
	Pages
Théorie moléculaire du frottement des solides polis; par M. Marcel Brillouin	433
Recherches sur le glucinium et ses composés; par M. P. Lebeau	457
Sur la polarisation de la lumière diffusée par le verre dépoli; par M. A. Lafay	503
Mémoires sur les tuyaux sonores irréguliers et coniques; par M. Neyreneuf	562
Table des matières du Tome XVI de la 7e série	575

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS,
QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55, A PARIS.

SUR LA FORCE DES MATIÈRES EXPLOSIVES,
D'APRÈS LA THERMOCHIMIE,
Par M. BERTHELOT,
Membre de l'Institut,
Président de la Commission des substances explosives.

3e édition. 2 beaux vol. grand in-8 avec figures; 1883 .... 30 fr.

THERMOCHIMIE.
DONNÉES ET LOIS NUMÉRIQUES,
Par M. BERTHELOT,
Sénateur, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences,
Professeur au Collège de France.

Tome I : *Les lois numériques;* xvii-737 p. — Tome II : *Les données expérimentales;* 878 p. 2 beaux vol. gr. in-8, se vendant ensemble. 50 fr.

Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des G